

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO

DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS

**Avaliação e Aplicação dos Resultados da Curva PEV
Estendida em Sistemas de Processamento e Refino de
Frações Pesadas de Petróleo**

Autor: José Fernando Cuadros Bohórquez
Orientador: Prof. Dr. Rubens Maciel Filho

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas - São Paulo
Dezembro de 2008

FICHA CATALOGRAFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

| | |
|-------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| C891a | <p>Cuadros Bohorquez, José Fernando</p> <p>Avaliação e aplicação dos resultados da curva PEV estendida em sistemas de processamento e refino de frações pesadas de petróleo: avaliação e aplicação dos resultados da curva pev estendida em sistemas de processamento e refino de frações pesadas de petróleo / José Fernando Cuadros Bohorquez. --Campinas, SP: [s.n.], 2008.</p> <p>Orientador: Rubens Maciel Filho.</p> <p>Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.</p> <p>1. Petróleos pesados. 2. Craqueamento catalítico. 3. Leito fluidizado. 4. Destilação molecular. I. Maciel Fihlo, Rubens. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.</p> |
|-------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

Título em Inglês: Evaluation and application of the extended TBP curves in processing and refining of heavy oil fractions: evaluation and application of the extended tbp curves in processing and refining of heavy oil fractions

Palavras-chave em Inglês: Heavy oil, Catalytic cracking, Fluidized bed, Distillation molecular

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Denis Schiozer, Reinaldo Giudici

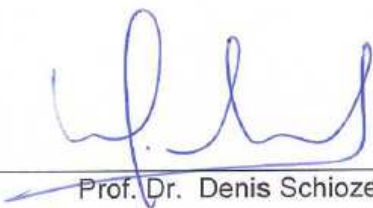
Data da defesa: 09/12/2008

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por José Fernando Cuadros Bohórquez e aprovada em 9 de dezembro de 2008 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dr. Rubens Maciel Filho - Orientador



Prof. Dr. Denis Schiozer



Prof. Dr. Reinaldo Giudici

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em
Engenharia Química.


Orientador

Dedico este trabalho a minha família, pelo seu carinho e apoio.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a meu orientador, Rubens Maciel Filho, pela orientação e pela dedicação durante o desenvolvimento deste trabalho. Durante o tempo de convivência aprendi admirar-lo como profissional e como ser humano.

Agradeço à Prof.^a Maria Regina Wolf Maciel pela suas valiosas sugestões, ensinamentos, assim como pela oportunidade de concluir com sucesso meus estudos de mestrado.

Agradeço a minha mãe Amparo, minhas irmãs Tatiana e Rosana porque elas são a luz que guia o meu caminho, sem elas esta etapa de minha vida não teria concluído com sucesso.

Finalmente agradeço a PETROBRAS pelo auxílio financeiro.

RESUMO

A extração de petróleo no Brasil produz, em grande parte, petróleos pesados. Este tipo de óleo é de difícil processamento e gera grande quantidade de resíduos provenientes das torres de destilação atmosférica e de vácuo. É necessário fracionar esse tipo de petróleo pesado, com a finalidade de incrementar a produção de frações leves, principalmente o Diesel.

A caracterização do petróleo é feita mediante as curvas PEV (Ponto de Ebulição Verdadeiro), através das normas padronizadas ASTM (*American Society for Testing and Materials*); porém, a curva de destilação só pode ser obtida mediante as normas ASTM até 565°C. Uma extensão acima dessa temperatura limite, 565°C, foi desenvolvida pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS) e do Laboratório de Otimização, Projeto e Controle Avançado (LOPCA), da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas (FEQ/ UNICAMP), como apresentado em diversos trabalhos prévios (SBAITE, 2005). A metodologia desta extensão envolve o processo de Destilação Molecular, tornando possível a caracterização de frações pesadas de petróleo acima de 565°C.

A caracterização feita com a extensão da curva PEV (nova curva PEV ou DESTMOL) foi usada nesta dissertação que fez uso do simulador de processos Hysys.Plant[®], mediante a geração de pseudocomponentes, para fazer a caracterização da alimentação do sistema no processo de refino. Nesta dissertação, foi desenvolvida uma metodologia de simulação para avaliar as curvas PEV estendidas no esquema de

separação após o reator de FCC (*Fluid Catalytic Cracking*). Nesta unidade, são obtidos diferentes produtos: GLP (Gás Liquefeito de Petróleo), gasolina e diesel. O esquema de separação é um processo complexo, incluindo diferentes correntes de reciclo.

Os resultados das simulações de dois tipos de resíduos de petróleo foram comparados com dados industriais, obtendo-se bons resultados.

Deste trabalho, foi possível concluir que a avaliação das curvas PEV no sistema de separação após o FCC, depende das condições de projeto e de operação desta unidade, uma vez que para valores da curva PEV na alimentação acima de 550°C, não ocorre a vaporização de alimentações com óleos mais leves, afetando significativamente a operação da unidade.

Depois de fazer comparações entre os dados industriais e os dados da simulação, pode-se concluir que a avaliação deste tipo de análise (Curva PEV estendida) deveria ser feita em outro tipo de unidade, por exemplo o riser de FCC, pois este tem a capacidade de processar frações pesadas de petróleo, que é o que está sendo representado mediante a curva PEV estendida, em frações mais leves como: gases combustíveis, GLP e nafta de craqueamento, obtidas após sua separação na unidade de fracionamento e recuperação de produtos .

Palavras chave: Petróleos pesados, FCC, curvas PEV estendidas, Destilação molecular.

ABSTRACT

The oil extraction in Brazil is predominantly of heavy oil. This type of oil is difficult to process and it produces great quantity of residues from atmospheric and vacuum columns. It is necessary to upgrade such kind of residues in order to increase productivity of light fractions, mainly diesel.

Oil characterization is made with the aid of the True Boiling Point (TBP) curve through ASTM standard test methods; however, it is possible to have this curve only until 565 °C. An extension beyond this temperature limit was developed by this research group and it is presented in previous works in the literature, (SBAITE, 2005). For such purpose, molecular distillation process was used, which uses high vacuum as separating agent. In this sense, extension of the True Boiling Point (TBP) curve was obtained using the molecular distillation process, making possible the characterization of the heavy oil fractions of TBP higher than 565°C.

The characterization made with the extension of the TBP was used in this work in the process simulator Hysys.Plant[®] by the generation of pseudocomponents for characterizing the systems feeding distillation columns in the refining process. In this work, it was developed a simulation methodology in order to evaluate all the separation sequencing after the FCC (Fluid Catalytic Cracking) reactor, in order to produce different products, like (LPG), gasoline and diesel. A complex configuration characterizes this step of the refining process, including several recycle streams.

The simulation results of two types of petroleum residues, Alpha 565C+ and Gamma 545C+ were compared with industrial data, yielding, very good match.

From this work, it was possible to conclude that the evaluation of the TBP curves in the FCC separation steps depends on the design conditions of this unit, considering that feed at fractionation temperature above 550 °C remains in liquid state affecting significantly the fractionator tower operation. These results are new in the open literature.

After the comparisons between industrial and simulation results, can be concluded that the evaluation of this type heavy oil analysis should be performed in another unit capable to convert these products, called heavy gasoil in noble products, which can be used in the downstream FCC. This conversion process can be performed in the FCC riser.

Keywords: Heavy Oil, FCC, extended TBP curves, Molecular Distillation.

SUMÁRIO

| | |
|---------------------------------------------|------|
| AGRADECIMENTOS | v |
| RESUMO | vi |
| ABSTRACT | viii |
| SUMÁRIO | x |
| 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS | 1 |
| 2. CONCEITOS BÁSICOS DE REFINO | 5 |
| 2.1 Refino de Petróleo | 5 |
| 2.2 Processos de Separação | 8 |
| 2.3 Processos de Conversão | 10 |
| 2.4 Processos de Tratamento | 13 |
| 2.5 Processos Auxiliares | 14 |
| 2.6 Produtos da Refinaria | 15 |
| 2.6.1 Gases | 15 |
| 2.6.2 Gasolina | 16 |
| 2.6.3 Solventes (NAFTAS) | 17 |
| 2.6.4 Querosene | 17 |
| 2.6.5 Óleo Combustível | 18 |
| 2.6.6 Lubrificantes | 18 |
| 2.6.7 Diesel | 19 |
| 2.6.8 Asfaltos | 19 |
| 2.6.9 Coque | 20 |
| 2.6.10 Subprodutos | 21 |

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3. SIMULAÇÃO DA UNIDADE DE SEPARAÇÃO APÓS O CRAQUEAMENTO CATALÍTICO EM ESTADO ESTACIONÁRIO | 23 |
| 3.1 Simulação Estática do Processo | 25 |
| 3. 2 Fracionadora Principal..... | 31 |
| 3. 2.1 Descrição da operação da coluna | 31 |
| 3. 3 Seção de Recuperação de Produtos..... | 34 |
| 3.3.1 Absorvedoras Primária e Secundária | 36 |
| 3.3.2 Coluna Desetanizadora | 37 |
| 3.3.3 Coluna Debutanizadora..... | 38 |
| 3.4 Validação do Modelo | 42 |
| 3.5 Análise de Sensibilidade de variáveis | 42 |
| 3.5.1 Fracionadora Principal..... | 43 |
| 3.5.2 Debutanizadora | 48 |
| 3.5.3 Análise dos resultados | 48 |
| 3.6 Conclusões..... | 50 |
| 4. DESCRIÇÃO DA CURVA PEV ESTENDIDA E INTRODUÇÃO NA SIMULAÇÃO ... | 51 |
| 4.1 Descrição e Extensão das Curvas PEV | 51 |
| 4.1.1 Extensão da curva PEV..... | 54 |
| 4.2 Introdução da Curva PEV em Códigos para Caracterização de Frações Pesadas de Petróleo | 57 |
| 4.2.1 Descrição dos recursos existentes do simulador Hysys (<i>Oil Manager</i>) | 58 |
| 4.2.2 Descrição de recursos externos ao simulador..... | 63 |
| 4.3 Representação de dados reportados na literatura dos petróleos considerados.... | 67 |
| 4.4 Introdução e avaliação das curvas PEV estendidas..... | 71 |
| 4.4.1 Simulador Hysys..... | 71 |
| 4.4.2 Código para cálculo de pseudocomponentes da metodologia criada por Miquel et al | 73 |

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 4.5 Resultados e comparações entre as duas metodologias estudadas..... | 80 |
| 5. RESULTADOS DAS SIMULAÇÕES DAS CURVAS PEV ESTENDIDAS DOS PETRÓLEOS GAMMA E ALPHA..... | 91 |
| 5.1 Gás Combustível..... | 92 |
| 5.2 Gás liquefeito (GLP)..... | 94 |
| 5.3 Nafta de Craqueamento | 95 |
| 5.4 Óleo Leve de Craqueamento (LCO)..... | 95 |
| 5.5 Óleo Decantado (OCL)..... | 96 |
| 5.6 Conclusões..... | 99 |
| 6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS..... | 101 |
| 7. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS | 103 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1: Esquema geral do refino de petróleo | 22 |
| Figura 2: Esquema simplificado para uma refinaria de petróleo..... | 24 |
| Figura 3: Diagrama de blocos do craqueamento catalítico | 25 |
| Figura 4: Caracterização da alimentação | 30 |
| Figura 5: Simulação da fracionadora principal | 33 |
| Figura 6: Perfil de temperatura na fracionadora principal..... | 35 |
| Figura 7: Coluna debutanizadora. | 39 |
| Figura 8: Perfil de temperatura na debutanizadora. | 39 |
| Figura 9: Unidade de separação após craqueamento catalítico representada no simulador Hysys. Plant..... | 41 |
| Figura 10: Curva de destilação ASTM D86 (GAP=37°C) | 44 |
| Figura 11: Destilador Molecular de filme descendente..... | 52 |
| Figura 12: Representação do procedimento na obtenção da curva PEV estendida | 56 |
| Figura 13: Curvas PEV determinadas até valores próximos aos 100% de destilado | 67 |
| Figura 14: Curva PEV obtida mediante o simulador Hysys o petróleo γ | 71 |
| Figura 15: Curva PEV obtida mediante o simulador Hysys para o petróleo α | 72 |
| Figura 16: Curvas de densidade calculadas em Hysys e em Metodologia criada por Miquel <i>et al.</i> | 80 |
| Figura 17: Curvas PEV calculadas em Hysys e em Metodologia criada por Miquel <i>et al.</i> | 81 |
| Figura 18: Criação de Pseudocomponentes pelo pelo Método integral | 84 |
| Figura 19: Comparação das curvas de densidade das diferentes metodologias com as correlações modificadas..... | 88 |
| Figura 20: Comparação das curvas PEV das diferentes metodologias com as correlações modificadas..... | 88 |

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 21: Perfil de temperatura da fracionadora principal para o residuo de petroleo γ | 97 |
| Figura 22: Perfil de temperatura na debutanizadora para o resíduo do petróleo γ | 98 |
| Figura 23: Perfil de temperatura da fracionadora principal para o petróleo α | 98 |
| Figura 24: Perfil de temperatura da debutanizadora para o resíduo do petróleo α | 99 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1: Faixas de ebulição das frações típicas do petróleo | 7 |
| Tabela 2: Frações do petróleo e seus usos | 11 |
| Tabela 3: Composição dos produtos gasosos..... | 28 |
| Tabela 4: Destilações dos produtos líquidos..... | 29 |
| Tabela 5: Alimentação da fracionadora..... | 34 |
| Tabela 6: Vapor de alimentação da fracionadora..... | 34 |
| Tabela 7: Gases externos | 34 |
| Tabela 8: Valores calculados e medidos para os produtos da UFCC. | 42 |
| Tabela 9: Efeito da pressão da alimentação no GAP | 45 |
| Tabela 10: Efeito do prato de alimentação no GAP da fracionadora principal | 46 |
| Tabela 11: Efeito da vazão de vapor no GAP da fracionadora principal | 47 |
| Tabela 12: Efeito do prato de alimentação na fracionadora do refluxo da absorvedora secundária..... | 47 |
| Tabela 13: Prato de alimentação das correntes de vapor e líquido na debutanizadora . | 49 |
| Tabela 14: Equações para o cálculo das propriedades termodinâmicas | 61 |
| Tabela 15: Correlações para o cálculo das propriedades físicas | 62 |
| Tabela 16: Correlações usadas para determinar as propriedades físicas..... | 64 |
| Tabela 17: Dados da curva PEV estendida com ASTM-D1160 petróleo γ , 545°C+ | 68 |
| Tabela 18: Dados da curva PEV estendida com ASTM-D1160 petróleo α , 565 C+ | 69 |
| Tabela 19: Dados do ajuste das destilações moleculares com a correlação Destmol petróleo γ , 545C+ | 70 |
| Tabela 20: Dados do ajuste das destilações moleculares com a correlação Destmol petróleo α , 565C+ | 70 |
| Tabela 21: Dados de destilação em porcentagem volumétrica do petróleo γ , 545C+ | 75 |

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 22: Testes realizados com a metodologia de Miquel et al..... | 77 |
| Tabela 23: Quebra do petróleo Gamma nos pseudocomponentes, mediante o programa criado por Miquel et al/..... | 79 |
| Tabela 24: Metodologias utilizadas na criação de pseudocomponentes..... | 82 |
| Tabela 25: Faixas dos pontos de ebulição do <i>Auto Calculate</i> no Hysys | 85 |
| Tabela 26: Correlações usadas nos cálculos das propriedades no simulador Hysys | 87 |
| Tabela 27: Condições de entrada para o resíduo do petróleo γ | 91 |
| Tabela 28: Condições de entrada para o resíduo do petróleo α | 92 |
| Tabela 29: Resultados das simulações na corrente de gás combustível | 93 |
| Tabela 30: Resultados das simulações na corrente de GLP..... | 94 |
| Tabela 31: Resultados das simulações na corrente de nafta de craqueamento | 95 |
| Tabela 32: Resultados das simulações na corrente de Óleo leve de craqueamento | 96 |
| Tabela 33: Resultados das simulações na corrente de Óleo Decantado | 96 |

LISTA DE SÍMBOLOS

L – Perdas observadas

P_e – Porcentagem evaporada

P_r - Porcentagem recuperada

T_{DM} – Temperatura de operação do destilador molecular

K – Factor de Watson

T_c – Temperatura critica

P_c – Pressão critica

XV – Fração volumétrica

XF – Fração molar

TB – Temperatura de ebulição

MW – Peso molecular

W – Fator acêntrico

KW – Fator de Watson

Θ – Propriedades físicas de componentes puros e misturas de hidrocarbonetos indefinidas

S – Gravidade específica

n_p - Numero de pseudocomponentes

CAPITULO I

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

O craqueamento catalítico é um processo de refino que visa aumentar a produção de gasolina e GLP (gás liquefeito de petróleo) de uma refinaria, através da conversão de cortes pesados provenientes da destilação do petróleo (gasóleo e resíduos) em frações mais leves. Assim, suplementa a diferença entre a quantidade obtida diretamente do petróleo e a requerida pela refinaria, de modo a atender ao mercado de sua área de atuação.

A extração de petróleo no Brasil produz, em grande parte, petróleos pesados. Esse tipo de óleo é de difícil processamento e gera grande quantidade de resíduos (frações não destiláveis nas colunas de destilação atmosférica e a vácuo). Dessa forma, dois aspectos têm exigido esforços para adaptação das refinarias visando melhoras no processamento do óleo pesado nacional: (1) crescente demanda por derivados leves (GLP, gasolina, diesel, e produtos químicos úteis para a indústria petroquímica) e, (2) restrições ambientais quanto ao uso do resíduo como óleo combustível (GARCIA, 2006). Estes resíduos podem ser adicionalmente aproveitados mediante seu fracionamento através do processo de destilação molecular. Os destilados deste processo serão avaliados na unidade de separação após FCC, para assim estabelecer o ganho nos produtos finais assim como o ponto de avaliação destes destilados no esquema de refino.

O objetivo geral desta pesquisa foi aplicar e avaliar os dados do ensaio de destilação denominado de Ponto de Ebulição Verdadeiro (PEV) com sua extensão em

sistemas de processamento e refino de frações pesadas de petróleo: esse tipo de ensaio permite a separação do cru em cortes, ou frações, de acordo com suas temperaturas de ebulição, e a obtenção dos dados da curva de destilação, a qual constitui uma das propriedades de referência do petróleo.

Os resultados obtidos da curva PEV e sua extensão obtida foram utilizados no simulador HYSYS em sistemas de processamento e refino no esquema de separação após o FCC (*Fluid Catalytic Cracking*). Esta última unidade de processamento produz diferentes produtos, sendo que os principais (de maior valor agregado) são o diesel de craqueamento e a gasolina.

A avaliação deste tipo de resultado é muito importante, já que se refere à destilação em temperaturas maiores que 565°C, para as quais não existe, ainda, uma metodologia padrão estabelecida para a determinação da curva PEV da fração pesada, a qual visa à recuperação máxima do petróleo (cerca de 30% (m/m) da fração pesada) (SBAITE, 2005).

Pretendeu-se avaliar a nova curva PEV e a nova caracterização do resíduo vácuo do petróleo em condições industriais. Isto porque estas duas variáveis estão sendo determinadas para frações pesadas de petróleo, o que é inédito, não somente para petróleos brasileiros, mas também em nível mundial.

Para conseguir a avaliação dos dados analíticos da curva PEV estendida foi feita a simulação da unidade de separação após o conversor da unidade de FCC no simulador de processos Hysys.Plant[®] (Hyprotech, Ltda). A unidade conta, principalmente, com uma coluna de fracionamento, duas colunas absorvedoras, uma coluna deetanizadora e uma coluna debutanizadora. Os principais produtos desta unidade são os gases condensáveis, o GLP, o diesel e a gasolina.

Os dados obtidos na simulação foram confrontados com os dados industriais publicados por Pedrosa (1994). Em seguida, foram obtidos os dados das curvas PEV estendidas dos petróleos a serem testados na simulação base (de referência). Para isso, dois tipos de resíduos, 545 °C+ do petróleo γ e resíduo 565 °C+ do petróleo α , foram usados, os quais foram processados utilizando a Destilação Molecular para, assim, obter a extensão da curva PEV. Este processamento foi publicado em Sbaite (2005).

Depois de realizadas as simulações com a introdução dos dados da curva PEV estendida na unidade de separação após o conversor de FCC, foram comparados os fluxos de saída ou produtos dessa unidade, com os fluxos obtidos na simulação baseada em dados indústrias.

A metodologia desta dissertação foi:

- Realizar a simulação da unidade de fracionamento e recuperação de produtos após o conversor de FCC e validá-la com dados industriais;
- Obter, introduzir e avaliar os dados das curvas PEV estendidas para os petróleos de estudo na simulação feita no item anterior;
- Confrontar os dados reais com os dados obtidos via simulação.

O presente trabalho organiza-se em quatro capítulos. No Capítulo II, serão descritos os conceitos gerais de refino, assim como os diferentes processos que se podem apresentar numa refinaria, focando-se nos processos de separação e de conversão, mais especificamente na unidade de FCC, para a qual são apresentadas as características gerais. Ainda, nesse capítulo, serão descritos os diferentes produtos obtidos numa refinaria de petróleo, suas características e importância para a sociedade.

No Capítulo III, será apresentada a simulação da unidade de separação após o craqueamento catalítico em estado estacionário e a validação com dados industriais. Os resultados da simulação em estado estacionário foram validados a partir de dados industriais da refinaria de Paulínia PETROBRAS/REPLAN os quais foram extraídos de Pedrosa (1994). No trabalho anteriormente citado, foi usado o simulador de processos Hysim, com condições operacionais diferentes dos usados nesta dissertação. Também foram avaliados diferentes modelos termodinâmicos na procura do melhor ajuste.

No Capítulo IV, é feita a descrição das curvas PEV estendidas dos resíduos 545 C+ do petróleo γ e resíduo 565 C+ do petróleo α , dados publicados em Sbaite (2005). Estes resíduos foram usados como alimentação na simulação da unidade de separação após o craqueamento catalítico em estado estacionário feita no Hysys, mediante a caracterização em pseudocomponentes da corrente de alimentação desta unidade para, assim, obter uma avaliação inicial das curvas PEV estendidas no sistema de separação após o FCC. Ainda neste capítulo, foram feitas comparações dos resultados da caracterização da alimentação da unidade de separação após FCC feita no Hysys, com uma metodologia para criação de pseudocomponentes de frações pesadas de petróleo publicado em Miquel e Castells (1994), para, assim, avaliar os resultados obtidos da caracterização da corrente de alimentação no simulador Hysys.

No Capítulo V, serão avaliados os dados dos petróleos descritos no capítulo precedente cujos resultados são confrontados com os dados da simulação base apresentados no Capítulo III.

Finalmente, serão apresentadas as conclusões e sugestões para trabalhos futuros no Capítulo VI e no VII as referências bibliográficas.

CAPÍTULO II

CONCEITOS BÁSICOS DE REFINO

2.1 Refino de Petróleo

De acordo com a norma ASTM D 4175-08, o petróleo é uma mistura de ocorrência natural, geralmente em estado líquido, consistindo predominantemente de hidrocarbonetos e derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados e/ou oxigenados.

O refino do petróleo constitui-se de uma série de etapas pelas quais ele é convertido em uma série produtos comercializáveis com as qualidades desejadas e nas quantidades estabelecidas pelo mercado (SPEIGHT, 1999).

Todos os tipos de petróleos contêm os mesmos hidrocarbonetos, porém em diferentes quantidades. Como consequência, as características dos tipos de petróleo serão diferentes, de acordo com essas quantidades. No entanto, a quantidade relativa dos compostos individuais dentro de uma mesma classe de hidrocarbonetos apresenta pouca variação, sendo aproximadamente da mesma ordem de grandeza para diferentes tipos de petróleos.

Uma forma simples de separar os constituintes básicos do petróleo é promover uma destilação da amostra, a qual é usada para separar o petróleo cru em frações, de acordo com os diferentes pontos de ebulição destas frações. Assim, cada uma das unidades no esquema de refino terá uma alimentação que encontrará as condições particulares para que sejam destiladas suas frações.

A separação do cru é feita em duas etapas principais:

- Primeiramente, é destilado o petróleo em sua totalidade à pressão atmosférica, após dessalinização e pré-aquecimento; nessa etapa são extraídas as principais frações que dão origem à gasolina, óleo diesel, naftas, solventes e querosenes, além de parte do GLP.
- Em seguida, os resíduos da torre de destilação atmosférica alimentam uma segunda torre, a qual opera a vácuo, e que extrai do petróleo mais uma parcela de diesel, além de frações de um produto pesado chamado gasóleo, destinado à produção de lubrificantes ou são encaminhados a processos mais sofisticados, como o craqueamento catalítico.

Conforme citado, uma refinaria é constituída de diversos arranjos de unidades de processamento, nas quais são compatibilizadas as características dos vários tipos de petróleo que nela são processados, com o objetivo de suprir derivados em quantidade e qualidade especificadas. A forma como essas unidades são organizadas e operadas dentro da refinaria define seu esquema de refino. Os processos de refino, como se sabe, são dinâmicos e estão sujeitos a alterações em função, principalmente, de uma constante evolução tecnológica e das características do petróleo utilizado na alimentação. Os objetivos básicos de uma refinaria de petróleo são: (1) Produção de combustíveis e matérias-primas petroquímicas; e (2) Produção de lubrificantes básicos e parafinas. Em função da maior necessidade de obtenção de frações que originem GLP, gasolina, diesel, querosene, óleo combustíveis e correlatos, na maior parte dos casos, encontram-se refinarias que se dedicam primordialmente ao primeiro objetivo listado (DANTAS, 2007).

As frações típicas e as faixas de ebulição para a torre atmosférica e a de vácuo são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Faixas de ebulição das frações típicas do petróleo (GARY, 1994)

| FRAÇÕES | FAIXAS DE EBULIÇÃO, °C | |
|---------------------|------------------------|----------------|
| | ASTM | TBP* |
| Butanos e leves | 32,22 - 104,44 | 32,22-87,78 |
| Nafta leve | | |
| Nafta Pesada | 82,22 -204,4 | 87,78 -193,33 |
| Querosene | 330-540 | 380-520 |
| Gasóleo Leve | 215,56 -337,78 | 271,11 -321,11 |
| Gasóleo Atmosférico | 287,78 -443,33 | 321,11 -426,67 |
| Gasóleo de vácuo | 398,89 - 565,56 | 426,67 -565,56 |
| Resíduos | 565,56+ | 565,56+ |

* TBP: True Boiling Point.

Os esquemas de refino são estabelecidos em função dos tipos de processos necessários, os quais são classificados segundo quatro grupos principais: processos de separação, processos de conversão, processos de tratamento e processos auxiliares. Cada um destes grupos será detalhado a seguir.

2.2 Processos de Separação

Os processos de separação são empregados para separar um componente ou uma mistura de duas ou mais frações, as quais diferem na proporção dos componentes nelas contidos (EDWARDS, 1968). O componente pode ser referido a uma classe específica de objetos: partículas de tamanho ou composição específica, um composto químico específico ou um isômero específico de um composto. A natureza da mistura estabelece o grau de sofisticação do método de separação.

No caso do petróleo, os processos de separação têm por objetivo desmembrar o petróleo em suas frações básicas ou processar uma fração previamente produzida a fim de retirar desta um grupo específico de componentes. O agente de separação é físico e opera sob a ação de energia, na forma de temperatura, pressão ou massa, ou na forma de relações de solubilidade com solventes.

As características dos processos de separação são tais que seus produtos, quando misturados, reconstituem a carga original, uma vez que a natureza das moléculas não é alterada. São exemplos de processos de separação: destilação atmosférica e destilação a vácuo.

A destilação atmosférica deve ocorrer a uma temperatura que cause a vaporização da alimentação. Esta temperatura não deve exceder os 400°C, já que pode produzir a formação de produtos indesejáveis por craqueamento térmico. Os produtos de maior importância obtidos nesta torre são: gases removidos na parte superior da torre, nafta pesada, querosene e gasóleo. O resíduo obtido na destilação atmosférica é um corte de alto peso molecular e é usado como corrente de alimentação da destilação a vácuo.

De todas as unidades de uma refinaria, a unidade de destilação atmosférica é a que requer uma maior flexibilidade em função da grande variedade na qualidade da alimentação.

A destilação a vácuo é um processo em que se trabalha à pressões sub atmosféricas (50-100mmHg) com o objetivo de gerar óleos lubrificantes ou gasóleos para carga da unidade de craqueamento catalítico. Dessa forma, promove-se o aproveitamento de um subproduto que, de outra forma, teria um baixo valor comercial. Os gasóleos pesados são obtidos a uma temperatura de 150°C, os óleos lubrificantes são obtidos como correntes laterais numa faixa de temperaturas de 250-350°C. A alimentação e os resíduos desta torre são mantidos abaixo de uma temperatura de 350°C, já que quando são atingidas temperaturas maiores pode acontecer o craqueamento térmico.

As frações obtidas pela destilação a vácuo de petróleo dependem do fato de a coluna ser projetada para produzir lubrificantes ou gasóleos de vácuo. Em quaisquer dos dois casos, as frações incluem:

- Gasóleo pesado: um produto de topo que é usado como alimentação do craqueamento catalítico ou, depois do tratamento adequado, como um óleo lubrificante leve;
- Óleo lubrificante: usualmente são obtidas três frações: leve, intermediária e pesada, obtidas como produtos das retificadoras laterais;
- Resíduo de vácuo: os produtos não voláteis que podem ser usados como asfaltos ou convertidos em asfaltos, ou usados em processos como a Destilação Molecular, para melhor aproveitamento.

Na Tabela 2, são apresentados os produtos das destilações atmosférica, a vácuo e os processos nos quais eles são aproveitados. Os produtos em destaque são aqueles que têm a possibilidade de entrar na unidade de FCC para seu melhor aproveitamento mediante a obtenção de frações de menor peso molecular. São ainda as frações nas quais a presente pesquisa dará ênfase nos capítulos posteriores, já que os gasóleos são as frações que entram na unidade de FCC numa refinaria convencional e os resíduos de vácuo, as correntes que são fracionadas no processo de Destilação Molecular segundo os objetivos do estudo.

2.3 Processos de Conversão

Processos de conversão são processos de natureza química que têm por objetivo modificar a composição molecular de uma fração com o intuito de valorizá-la economicamente. Através de reações de quebra, reagrupamento ou reestruturação molecular, essa fração pode ou não ser transformada em outra(s) de natureza química distinta.

Tabela 2: Frações do petróleo e seus usos (SPEIGHT, 1999)

| CORTE | FAIXA DE EBULIÇÃO | | USOS |
|-------------------|-------------------|------------|-----------------------------------------------------------------------|
| | °C | °F | |
| Gás Combustível | -160 a -40 | -260 a -40 | Combustível da refinaria |
| Propano | -40 | -40 | Gás liquefeito de petróleo (GLP) |
| Butanos | -12 a -1 | 11-30 | Incremento na volatilidade da gasolina. |
| Nafta leve | -1 a 150 | 30-300 | Componente da gasolina |
| Nafta Pesada | 150-205 | 300-400 | Alimentação do reformado com o gasóleo leve e combustível de aviação. |
| Gasolina | -1 a 180 | 30-355 | Combustível automotivo |
| Querosene | 205-260 | 400-500 | Óleo combustível |
| Gasóleo leve | 260-315 | 500-600 | Fornos e componente do diesel |
| Gasóleo pesado | 315-425 | 600-800 | Alimentação do craqueamento catalítico |
| Óleo lubrificante | >400 | >750 | Lubrificante |
| Gasóleo de vácuo | 425-600 | 800-1100 | Alimentação do craqueamento catalítico |
| Resíduo | >600 | >1100 | Combustíveis pesados, asfaltos. |

Ocorrem com ação conjugada de temperatura e pressão nas reações, podendo haver ainda a presença de catalisadores, caracterizando processos catalíticos ou não catalíticos (térmicos). As características dos processos de conversão são tais que seus produtos, quando misturados, não reconstituem de forma alguma a carga original, uma vez que a natureza das moléculas é profundamente alterada.

A partir da segunda década do século passado, começaram a surgir processos comerciais de craqueamento, objetivando suprir as necessidades da indústria automobilística. Iniciando com o craqueamento térmico, o processo mais tarde passou a utilizar a versão catalítica, em leitos fixos, móvel ou fluidizado, desenvolvendo-se de forma notável esta última concepção até atingir o estágio que se tem atualmente, em que o craqueamento catalítico fluído (FCC) é praticamente um processo imprescindível às modernas refinarias.

O FCC é hoje um processo largamente difundido em todo o mundo, devido principalmente a dois fatores. O primeiro deles consiste no fato de contribuir eficazmente com a refinaria no sentido de ajustar sua produção às reais necessidades do mercado consumidor local, devido à sua grande flexibilidade operacional. O segundo fator que o tornou consagrado está ligado ao aspecto econômico. Transformando frações residuais, de baixo valor comercial, em derivados nobres de alto valor tais como gasolina e GLP, o craqueamento catalítico aumenta muito os lucros da refinaria, devido à sua extraordinária rentabilidade (ABADIE, 1997).

A primeira Unidade de Craqueamento Catalítico Fluído (FCCU- *Fluid Catalytic Cracking Unit*), UFCC-I da Replan, tem como objetivo transformar uma matéria prima de baixo valor comercial, normalmente gasóleos de destilação a vácuo e resíduos atmosféricos, em produtos nobres como a gasolina (GLN), e o GLP, através de reações

de craqueamento na presença de catalisador, produzindo ainda gás combustível (GC), diesel de FCC (LCO- *Ligth Cicle Oil* ou Óleo Leve), óleo clarificado (OCL) usado como diluente de óleo combustível (OC) e coque (PEDROSA, 1994).

Uma unidade de FCC é constituída das seguintes seções:

- Seção de Reação ou Conversão: composta por equipamentos de reação e regeneração de catalisador para promoção das reações químicas do processo;
- Seção de Fracionamento: promove a separação do efluente do reator em vários produtos, bem como recupera e recicla parte dos gasóleos não-convertidos conhecidos como diesel de craqueamento ou LCO;
- Seção de Recuperação de Gases: promove a separação de frações leves convertidas segundo cortes de gasolina ou nafta de craqueamento (C5 a C12), GLP (C3 a C4) e gás combustível (C1 a C2);
- Seção de Tratamentos: promove o tratamento da gasolina, GLP e gás combustível para possibilitar sua comercialização ou transformação posterior em outros produtos, com uma sensível redução em seu teor de enxofre. Os processos utilizados são: tratamento com di- etanol- amina (DEA), para remoção de H_2S do gás combustível e do gás liquefeito, e o tratamento merox, que remove mercaptanas do GLP e da nafta de craqueamento (gasolina). Estes processos são detalhados a seguir.

2.4 Processos de Tratamento

As frações produzidas pela destilação atmosférica, craqueamento e outros processos de refino podem conter pequenas quantidades de impurezas que devem ser removidas. Os processos que retiram estes componentes não desejados são

conhecidos como processos de tratamento; esses processos não somente são usados para finalizar produtos para sua venda, como também para pré-tratamento das alimentações para outros processos.

Os componentes indesejáveis das frações de petróleo, comumente chamados de impurezas, são compostos sulfurosos tais com sulfatos, mercaptanas, compostos que contém oxigênio como os ácidos carboxílicos e fenóis, e compostos nitrogenados.

Existem dois processos de tratamento: o tratamento DEA (Di-Etanol-Amina) e o tratamento Cáustico Regenerativo ou MEROX.

O tratamento DEA tem por objetivo remover H_2S tanto do gás combustível, quanto do gás liquefeito. Por sua vez, o tratamento MEROX visa a remover mercaptanas do GLP e da Nafta. Este último tem a vantagem de possibilitar a regeneração da soda cáustica consumida no processo, reduzindo consideravelmente seu custo operacional. Pode ser aplicado a frações leves GLP e nafta e intermediárias querosene e diesel.

2.5 Processos Auxiliares

Os processos auxiliares existem com o objetivo de fornecer insumos para possibilitar a operação ou efetuar o tratamento de rejeitos dos outros tipos de processo já citados.

Os produtos do petróleo (em contraste com os produtos petroquímicos) são aquelas frações totais que são derivadas do petróleo e têm valor comercial do jeito como são obtidas (SPEIGHT, 1999). O processamento usual do petróleo não envolve a

separação e manejo de hidrocarbonetos puros. Portanto, os produtos derivados de petróleo são misturas ocasionalmente simples.

2.6 Produtos da Refinaria

Os principais produtos obtidos numa refinaria de petróleo são detalhados a seguir:

2.6.1 Gases

Se não for produzido especificamente como um produto, por exemplo, o GLP, os produtos gasosos da operação da refinaria são misturas de vários gases. Cada gás é um produto do processo de refino. Assim, a composição do gás natural, do gás manufacturado é uma mistura de gases que pode variar amplamente, não existindo um conjunto de especificações que possa levar em conta todas as possíveis situações.

Os principais tipos de combustíveis gasosos são: o gás combustível, o gás natural e o GLP (gás liquefeito de petróleo). Este último é um termo aplicado a certos hidrocarbonetos específicos e suas misturas, as quais existem em estado gasoso em condições normais de temperatura e pressão, mas podem ser convertidos ao estado líquido a pressões moderadas, à temperatura ambiente.

O principal constituinte do gás natural é o metano. Outros constituintes são hidrocarbonetos parafínicos como o etano, propano e butanos. Muitos gases naturais contêm nitrogênio, assim como dióxido de carbono e sulfato de hidrogênio.

As especificações do GLP são estabelecidas pela norma ASTM D-1835, e dependem da volatilidade requerida. No gás natural, é adicionado um composto para

detectar sua presença, sendo normalmente adicionados compostos orgânicos de enxofre.

Os diferentes métodos para a análise dos gases incluem absorção, destilação, combustão, espectroscopia de massas, espectroscopia de infravermelho e cromatografia de gasosa (ASTM D-2163, ASTM D-2650 e ASTM D-4424) (SPEIGHT, 1999).

2.6.2 Gasolina

É uma mistura de hidrocarbonetos (ponto de ebulição abaixo de 180°C) voláteis e inflamáveis, derivados do petróleo e usados como combustível de motores de combustão interna. Também é usado como solvente de óleos e gorduras. A gasolina é o combustível automotivo preferido devido à sua alta energia de combustão e sua capacidade para misturar-se rapidamente com ar no carburador.

Os hidrocarbonetos que compõem a gasolina são aqueles que têm de quatro a doze átomos de carbono na sua estrutura molecular, e são classificados em três tipos gerais: parafinas, olefinas e aromáticos.

A gasolina é um dos principais produtos da destilação, sendo obtida mediante a separação das frações mais voláteis e de maior valor do petróleo cru. Outros processos usados para a obtenção da gasolina são o craqueamento, processo estudado nesta dissertação, a polimerização, alquilação, isomerização e reformado.

2.6.3 Solventes (NAFTAS)

A nafta do petróleo é um termo genérico aplicado a produtos de petróleos refinados, parcialmente refinados ou não refinados. Não menos de 10% do material deve destilar abaixo de 175°C; e não menos do que 95% do material deve destilar abaixo de 240°C, sob condições padrão de destilação .

A nafta está dividida em dois grupos principais: alifáticas e aromáticas. Os solventes alifáticos são compostos de hidrocarbonetos parafínicos e parafinas cíclicas, os quais são obtidos diretamente da destilação do petróleo. Os solventes aromáticos contêm benzenos alquilados.

2.6.4 Querosene

O querosene é um líquido oleoso, inflamável e com um cheiro característico, usado comumente para aquecimento, como um dos componentes do combustível para motores a reação e como solvente para gorduras e inseticidas.

Quimicamente é uma mistura de hidrocarbonetos cuja composição química depende da fonte. Porém, consiste de aproximadamente 10 diferentes tipos de hidrocarbonetos, cada um deles contendo de 10 a 16 átomos de carbono por molécula; estes componentes incluem n-dodecano, alquilbenzenos, naftenos e seus derivados. O querosene é menos volátil que a gasolina: entra em ebulição entre 140°C e 320°C.

A habilidade do querosene para queimar estável e limpamente num determinado período de tempo é uma importante propriedade e é um índice da pureza do produto.

2.6.5 Óleo Combustível

São as frações mais pesadas da destilação atmosférica do petróleo, amplamente utilizado como combustível industrial em caldeiras, fornos, etc.

Um tipo de classificação pode ser feito de acordo com seu uso, na qual encontram-se: óleo combustível doméstico, óleo combustível diesel e óleo combustível pesado.

O óleo combustível doméstico é usado principalmente em casas. O óleo combustível diesel é usado principalmente como combustível marítimo e em motores de locomotivas; finalmente, o óleo combustível pesado inclui uma variedade de óleos, desde destilados até resíduos, os quais devem ser aquecidos a 260°C antes de serem usados.

2.6.6 Lubrificantes

Os lubrificantes são diferenciados de outras frações de petróleo por seus altos pontos de ebulição (>400°C), assim como suas altas viscosidades; os materiais apropriados para a produção de lubrificantes compreendem principalmente hidrocarbonetos que contêm de 25 a 35 ou 40 átomos de carbono por molécula.

A produção de óleos lubrificantes está bem estabelecida e consiste de quatro procedimentos básicos: destilação e desasfaltação para remover os componentes leves da alimentação; refino com solventes e/ou tratamento com hidrogênio para remover os componentes diferentes de hidrocarbonetos e assim melhorar a qualidade da alimentação; remoção de ceras para melhorar as propriedades à baixas temperaturas e tratamento com hidrogênio para prevenir a instabilidade do produto.

Os óleos lubrificantes podem ser divididos em duas categorias principais de acordo com sua aplicação: óleos usados em serviços intermitentes, tais como óleos de aviação e de motores e óleos designados para uso contínuo, tais como óleos de turbinas.

2.6.7 Diesel

São frações seguintes ao querosene na destilação do petróleo. Encontram-se os seguintes tipos (SBAITE, 2005):

Diesel Comum: amplamente empregado como combustível nos motores a explosão de máquinas, veículos pesados, etc; também utilizado como combustível industrial e para geração de energia elétrica.

Diesel Metropolitano: combustível automotivo com especificações mais rigorosas quanto ao teor de enxofre, para uso no transporte urbano, conforme as exigências ambientais.

Diesel Marítimo: combustível para embarcações leves, atendendo especificações mais rígidas, por exemplo: ponto de fulgor.

2.6.8 Asfaltos

A corrente em maior quantidade numa refinaria, e é composta de hidrocarbonetos não voláteis da corrente de alimentação, que geralmente são petróleos de base mista ou de base asfáltica. Os asfaltos têm composições químicas e físicas muito complexas que usualmente variam com a fonte do petróleo. Eles são

considerados partículas em dispersão, chamadas asfaltenos em um fluído de alto ponto de ebulição composto de óleos e resinas.

A manufatura é essencialmente a destilação de tudo o que seja destilável do petróleo cru, até que o resíduo não volátil seja concentrado no resíduo de vácuo.

Os usos dos asfaltos são diversos, sendo seu uso principal na pavimentação, em pinturas e vernizes.

Cimentos Asfálticos de Petróleo: asfaltos "sólidos" (pasta de alta viscosidade) usados em pavimentação.

Asfaltos Diluídos de Petróleo: mistura de asfalto em diluente (diesel), para aspersão no piso durante a pavimentação.

2.6.9 Coque

Coque é o resíduo deixado pela destilação destrutiva de resíduos de petróleo. O coque formado nas operações de craqueamento catalítico não é recuperável e é muitas vezes usado como combustível do processo. A composição do coque varia de acordo com a fonte do petróleo cru, mas em geral grandes quantidades de hidrocarbonetos complexos constituem a maior parte dele.

É utilizado na metalurgia e na indústria de cerâmica. É também utilizado na fabricação de pigmentos para tintas.

2.6.10 Subprodutos

Gasosos: dióxido de Carbono.

Líquidos: dissulfetos.

Sólidos: enxofre.

A seguir é apresentado, na Figura 1, um esquema geral de uma refinaria de petróleo. Como pode ser visto, inicialmente encontramos as unidades de destilação atmosférica e de destilação a vácuo. Depois encontramos as unidades de craqueamento catalítico, desasfaltação e coqueamento retardado, viscorredução e hidrocraqueamento as quais processam as correntes intermediárias e de fundos das unidades de destilação atmosférica e a vácuo. Também são apresentados neste esquema os tratamentos das correntes de saída de cada uma das unidades nomeadas com anterioridade.

O ideal é aproveitar ao máximo os resíduos de vácuo mediante uma aplicação de novas tecnologias para a destilação destes resíduos, visando a avaliação destas frações na unidade de craqueamento catalítico já que se tratará de frações pesadas na faixa de destilação dos gasóleos, para assim obter uma maior quantidade de produtos de petróleo como: gasolina e diesel, os quais são de alto valor comercial.

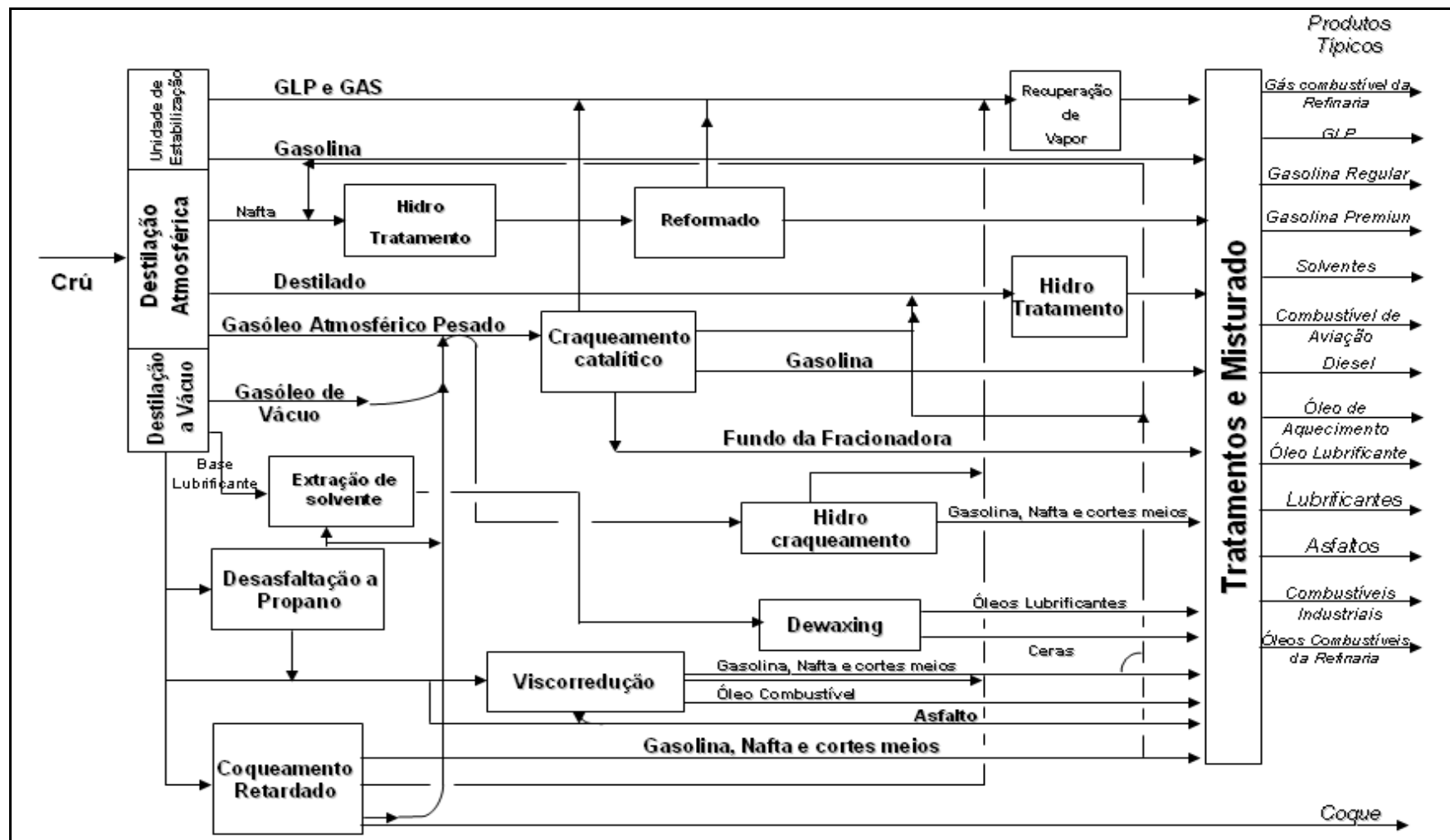


Figura 1: Esquema geral do refino de petróleo (GARY, 1994)

CAPÍTULO III

SIMULAÇÃO DA UNIDADE DE SEPARAÇÃO APÓS O CRAQUEAMENTO CATALÍTICO EM ESTADO ESTACIONÁRIO

O petróleo é um produto cuja composição (qualidade) varia devido à sua origem natural e de acordo com as condições de armazenamento e transporte. No Brasil, em particular, o petróleo é obtido de uma grande variedade de campos que produzem petróleos pesados, os quais são caracterizados por valores baixos de grau API (*American Petroleum Institute*) e altos conteúdos de enxofre. As frações resultantes deste tipo de petróleos são, em geral, mais difíceis de processar, o que pode diminuir a eficiência na produção de combustíveis limpos.

As refinarias estão investindo para adaptar suas unidades ao petróleo nacional. Os investimentos previstos visam a possibilitar que as instalações produtivas das refinarias estejam aptas para processar petróleos nacionais. Muitas pesquisas e investimentos têm sido aplicados nas unidades de craqueamento de resíduos (craqueamento catalítico e térmico), em especial nos equipamentos de conversão, porém poucos trabalhos são direcionados para a seção de recuperação de produtos (GARCIA, 2006).

A primeira unidade numa refinaria de petróleo é a torre de destilação atmosférica, onde o rendimento de cada produto vai depender das características da carga processada. Os diferentes cortes obtidos nesta unidade são: os gases removidos na parte superior da torre, nafta pesada, querosene e gasóleo. O resíduo do fundo desta torre é processado na unidade seguinte, que é a torre de destilação a vácuo, a qual trabalha a pressões subatmosféricas, levando à obtenção dos gasóleos pesados,

óleos lubrificantes e resíduo de vácuo. Os gasóleos de vácuo e o resíduo da unidade de destilação a vácuo, ou uma mistura entre estas correntes com gasóleos produzidos em outras unidades podem ser alimentadas na unidade de craqueamento catalítico fluido, em que a conversão em produtos leves é feita mediante o uso de catalisadores.

A destilação atmosférica e a vácuo geram um resíduo conhecido como betume asfáltico ou asfalto do petróleo, utilizado com cimento asfáltico para pavimentação e asfalto diluído do petróleo para uso industrial.

O coqueamento retardado é a forma mais severa de craqueamento térmico, transformando resíduo de vácuo em produtos mais leves, produzindo, adicionalmente, coque.

A desasfaltação a propano utiliza solventes para extrair asfaltenos e resinas do resíduo de vácuo, que segue para unidades de craqueamento catalítico e gera nafta, GLP e resíduo asfáltico. A Figura 2 mostra um esquema simplificado de uma refinaria de petróleo.

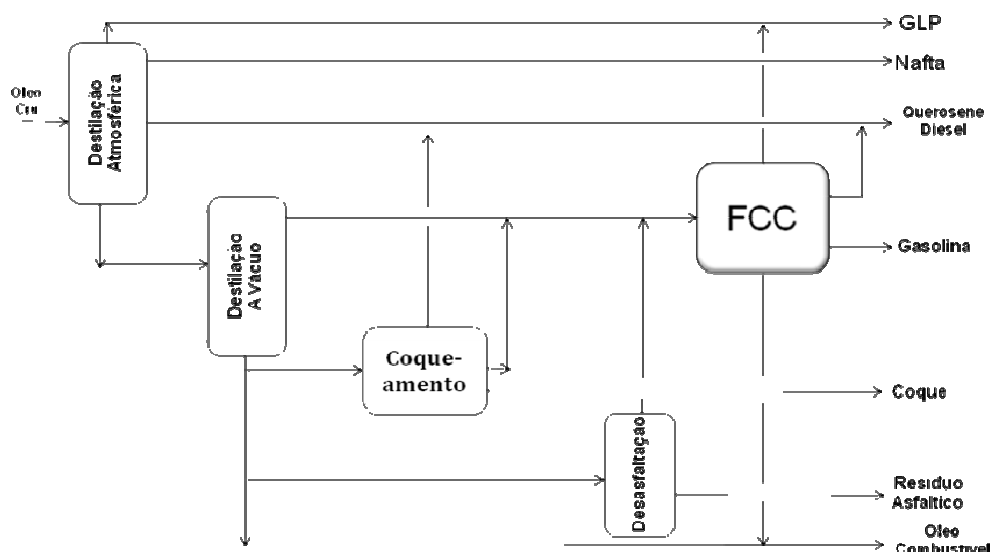


Figura 2: Esquema simplificado para uma refinaria de petróleo Garcia (2006)

O foco desta dissertação é a seção de fracionamento e recuperação de produtos de uma unidade industrial de FCC, utilizando como base uma das unidades de craqueamento catalítico da refinaria de paulínia (REPLAN), descrita por Pedrosa (1994). A Figura 3 apresenta um esquema geral de uma unidade de FCC.

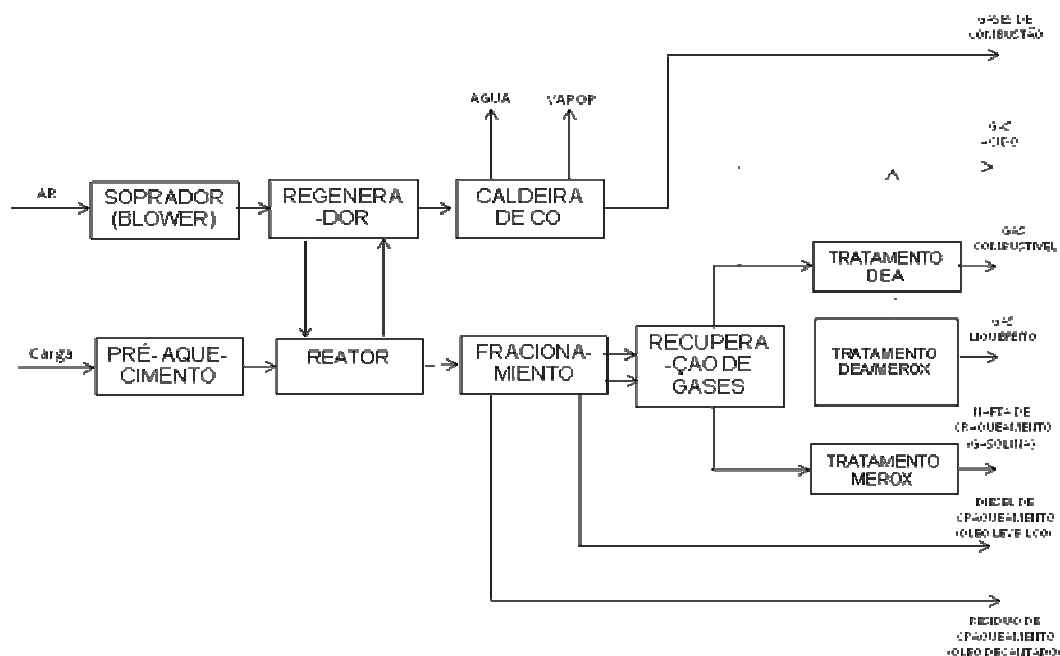


Figura 3: Diagrama de blocos do craqueamento catalítico (ABADIE, 1997)

3.1 Simulação Estática do Processo

Segundo Garcia (2006), para obter o modelo em estado estacionário, as seguintes etapas devem ser seguidas:

- Definição das bases de simulação;
- Caracterização da alimentação do sistema;
- Definição das operações unitárias envolvidas no processo;

- Especificação dos graus de liberdade do sistema;
- Validação do modelo estático;
- Definição dos estudos da simulação estática.

Em se tratando de hidrocarbonetos apolares, o modelo termodinâmico pode ser representado por equações de estado. Na simulação apresentada a seguir, foi utilizado o modelo melhorado de Peng Robinson, para fazer a caracterização da alimentação da unidade de fracionamento da UFCC, a qual está composta de gases superaquecidos que provêm do conversor de FCC; esta corrente é composta principalmente de hidrocarbonetos com substâncias mais leves e outras mais pesadas.

A carga da fracionadora pode ser obtida a partir de: (1) o perfil de rendimentos gerados no simulador Sim Craq (Simulador de Craqueamento Catalítico Fluidizado) da PETROBRÁS (Petróleo Brasileiro S.A), procedimento mais freqüentemente adotado em projetos, ou (2) a partir da recomposição da carga através da análise dos produtos da unidade e da mistura deles.

Para o segundo caso, recomenda-se que as caracterizações das correntes tratadas de gás combustível e GLP sejam feitas por meio de cromatografias. Para este caso, também é necessário analisar por cromatografia o gás ácido da retificadora da DEA que é incluído na mistura. Para recomposição da carga, é recomendado que a caracterização das correntes de gasolina e diesel de FCC (LCO- *light cycle oil* ou óleo leve) seja feita dos ensaios de destilação ASTM D-86 (ASTM, 2003) e para o óleo clarificado (OCL), recomenda-se que a caracterização seja feita pela norma ASTM D-1160 (ASTM, 2002) com as respectivas densidades ($d_{20/4}$, $d_{60/60}$) (ALVES, 2004).

Nas Tabelas 3 e 4 apresentam-se as caracterizações de cada uma das correntes de saída da unidade de separação após FCC mediante os procedimentos detalhados no parágrafo anterior. Estas correntes se encontram em porcentagem volumétrica de líquido vaporizado.

Devido às normas de conversão do *API Data Book* para as destilações ASTM-D86 e ASTM D-1160, as curvas de destilação para caracterizar as correntes líquidas de saída da unidade de separação após FCC, devem ser fornecidas em base volumétrica líquida, as quais segundo os procedimentos adotados encontram-se em porcentagem volumétrica de líquido vaporizado. Isto quer dizer que dos dados de porcentagem volumétrica vaporizada tem que ser transformados a porcentagem volumétrica líquida. Para isso, seguem-se as orientações da norma ASTM D-86 (ASTM, 2003):

$$P_e = P_r + L \quad (3.1)$$

Onde:

L= perdas observadas;

P_e= porcentagem evaporada;

P_r= porcentagem recuperada.

Tabela 3: Composição dos produtos gasosos da absorvedora secundaria, da debutanizadora assim com do condensador da fracionadora principal (PEDROSA, 1994)

| Composições (% Vol) | GA | GC | GLP | Gases Externos |
|------------------------|--------|--------|--------|----------------|
| H ₂ | 0,00 | 19,28 | 0,00 | 0,62 |
| O ₂ | 1,02 | 0,07 | 0,00 | 0,30 |
| N ₂ | 0,34 | 7,03 | 0,00 | 3,63 |
| CO | 0,08 | 1,09 | 0,00 | 0,20 |
| CO ₂ | 15,70 | 0,17 | 0,01 | 1,19 |
| H ₂ S | 79,52 | 0,03 | 0,01 | 0,47 |
| H ₂ O | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,10 |
| Metano | 0,00 | 35,38 | 0,00 | 7,04 |
| Eteno | 0,19 | 15,18 | 0,25 | 0,29 |
| Etano | 0,20 | 15,18 | 4,43 | 18,65 |
| Propeno | 1,71 | 1,48 | 33,59 | 0,32 |
| Propano | 0,22 | 0,49 | 14,49 | 45,88 |
| i-Butano | 0,12 | 0,17 | 14,98 | 10,19 |
| n-Butano | 0,07 | 0,01 | 4,63 | 9,90 |
| i-Buteno | 0,52 | 0,95 | 27,38 | 0,25 |
| 1,3-Butadieno | 0,01 | 0,01 | 0,11 | 0,00 |
| i-Pentano | 0,23 | 0,16 | 0,08 | 0,67 |
| n-Pentano | 0,00 | 0,08 | 0,00 | 0,30 |
| Total | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

Tabela 4: Destilações dos produtos líquidos da debutanizadora assim como dos intermediários e fundos da fracionadora principal (PEDROSA, 1994)

| % vaporizada (vol) | GLN | LCO | OCL |
|-----------------------|-----|-----|-----|
| 0 | 32 | 189 | 238 |
| 5 | 43 | 229 | 308 |
| 10 | 49 | 243 | 325 |
| 20 | 58 | 251 | 346 |
| 30 | 69 | 257 | 362 |
| 40 | 82 | 260 | 377 |
| 50 | 98 | 263 | 396 |
| 60 | 116 | 267 | 419 |
| 70 | 140 | 270 | 443 |
| 80 | 161 | 275 | 470 |
| 90 | 185 | 282 | 506 |
| 95 | 202 | 287 | 534 |
| 100 | 220 | 295 | 587 |

Na simulação, as perdas observadas são nulas, logo a porcentagem evaporada é igual à porcentagem recuperada, podendo-se usar diretamente os dados das curvas de destilação (OCL, LCO e GLN), fornecidos por Pedrosa (1994) na simulação mediante a utilização do *Oil Manager* do Hysys. Esta é uma ferramenta onde as características de um fluido de petróleo podem se representar mediante o uso de pseudocomponentes.

A caracterização da corrente de alimentação mediante um balanço de massa é apresentada na Figura 4.

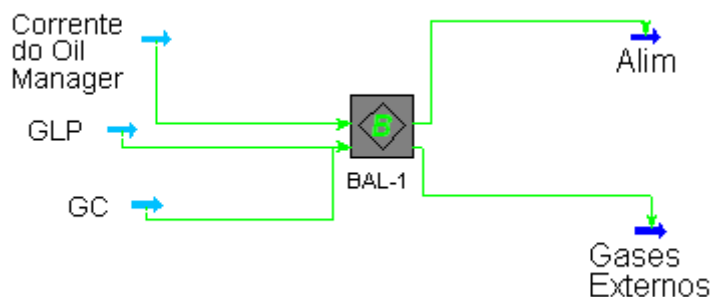


Figura 4: Caracterização da alimentação

Com os valores das correntes de GC, GLP, gases externos e a corrente composta pelas destilações de GLN, OCL, LCO, obtém-se a corrente de alimentação, composta por 32 pseudocomponentes, mais 18 componentes puros, os quais têm origem nas correntes gasosas, totalizando 50 componentes na corrente de alimentação. Depois de se ter criado a corrente de alimentação, foi simulada a fracionadora principal.

3. 2 Fracionadora Principal

A seguir, são apresentados os dados da simulação da fracionadora principal na unidade de separação após FCC.

Temperatura no topo: 131°C

Temperatura no fundo: 360°C

Pressão no topo: 1 kgf/cm²

Pressão no fundo: 1,5 kgf/cm²

Número de estágios da coluna: 20 pratos mais 5 chicanas

Número de estágios no simulador: 22 estágios

Retificadora lateral: 4 estágios

Número de estágios no simulador da retificadora lateral: 2

Na fracionadora, utilizou-se o número de estágios reais de 20 mais 2 pratos representando as chicanas. Especificou-se eficiência de 0,6 para os 6 primeiros pratos e 1,0 nos restantes, incluindo as chicanas. Os pratos nesta torre estão numerados de cima para baixo em ordem crescente.

2.2.1 Descrição da operação da coluna

Os gases de craqueamento, efluentes do vaso de separação, por meio da linha de transferência do conversor à fracionadora, chegam a esta última, entrando na “zona de flash”, próxima ao fundo da torre. A temperatura desses gases pode estar entre 500-550°C. Tão logo esses gases entram na torre, recebem uma grande quantidade de refluxo interno, em temperatura bem mais baixa que os gases (180-200°C), causando

um rápido resfriamento dos mesmos, o que é conhecido como “*quench*”. Este resfriamento provoca a imediata condensação dos componentes mais pesados, que, juntamente com as partículas de catalisador arrastadas, vêm a constituir o resíduo de craqueamento. Esse produto vai para o fundo da torre, onde é retirado numa faixa de temperatura entre 340- 365 °C.

É muito importante o controle da temperatura de fundo da fracionadora, porque, em função da elevada aromaticidade do resíduo de craqueamento, valores superiores a 365 °C podem causar um intenso coqueamento nessa região.

Como outro produto lateral da fracionadora tem-se a retirada de um corte de faixa de ebulição semelhante ao óleo diesel, porém de caráter acentuadamente aromático, conhecido como diesel de craqueamento ou óleo leve de reciclo (LCO).

Finalmente, pelo topo da torre, na forma gasosa, saem as frações mais leves e mais rentáveis produzidas no FCC (nafta, GLP e gás combustível), além de vapor d’água. A temperatura de saída desses gases é controlada visando acertar-se o ponto final de ebulição (PFE) da nafta de craqueamento, por meio de uma corrente de nafta resfriada que serve como refluxo de topo.

Na Figura 5, é apresentado um esquema da fracionadora principal. Para fazer a simulação desta torre, foram introduzidas as correntes de alimentação (Tabela 5), vapor (Tabela 6) e gases externos (Tabela 7).



Tabela 5: Alimentação da fracionadora principal

| Alimentação | |
|----------------------|------|
| Pressão (kPa) | 200 |
| Temperatura (°C) | 530 |
| Fluxo Molar (kmol/h) | 3545 |

Tabela 6: Vapor de alimentação da fracionadora

| Vapor T-2201 | |
|----------------------|-------|
| Pressão (kPa) | 150 |
| Temperatura (°C) | 515 |
| Fluxo Molar (kmol/h) | 104.1 |

Tabela 7: Gases externos

| Gases Externos | |
|----------------------|-----|
| Pressão (kPa) | 100 |
| Temperatura (°C) | 120 |
| Fluxo Molar (kmol/h) | 108 |

Na Figura 6, apresentam-se os dados de temperatura *versus* posição do prato, para a fracionadora principal.

3.3 Seção de Recuperação de Produtos

A seção de recuperação de gases, ou seção de concentração de gases, tem por objetivo promover condições para que haja uma eficiente separação entre a nafta de craqueamento, o GLP e o gás combustível, com maior recuperação possível de gás liquefeito. Devido à elevada volatilidade das frações a serem separadas, faz-se necessária a elevação da pressão do sistema.

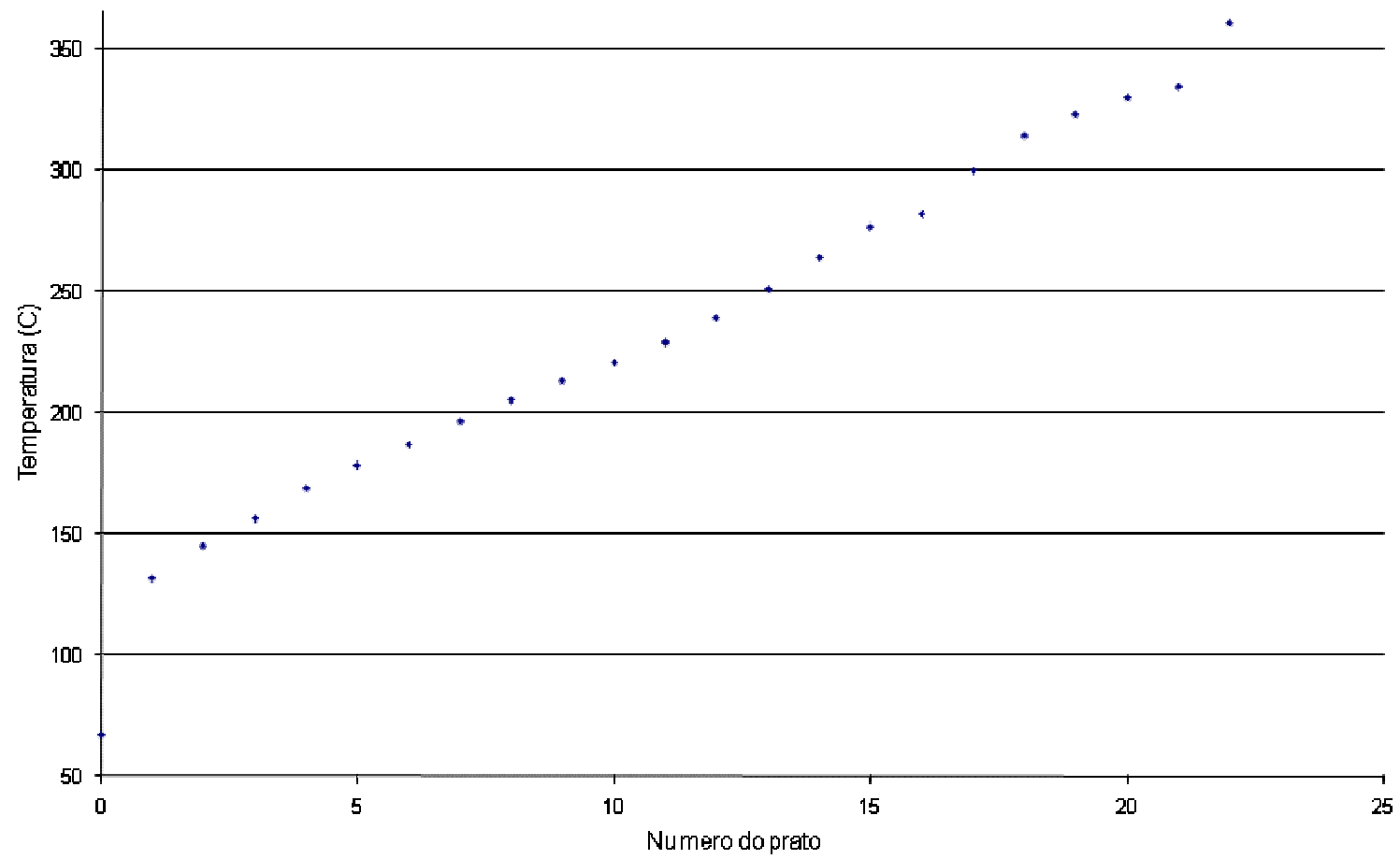


Figura 6: Perfil de temperatura na fracionadora principal, (Fonte: Hysys.Plant®).

A recuperação de gases pode ser decomposta ou dividida em três sistemas distintos, porém interligados: a) sistema de compressão de gases; b) sistema de absorção/retificação; c) sistema de fracionamento.

O sistema de compressão de gases tem evidentemente, como elemento principal, o compressor de gás. Este suga o gás proveniente do tambor de topo da fracionadora e, através de dois estágios de compressão entremeados com um compressor interestágio, eleva a pressão do gás de cerca de $0,8 \text{ kg/cm}^2\text{.g}$ para aproximadamente $17 \text{ kg/cm}^2\text{.g}$. Utiliza-se para isto, normalmente compressores centrífugos, onde a razão de compressão para cada estágio é em torno de quatro.

3.3.1 Absorvedoras Primária e Secundária

As absorvedoras têm como objetivo recuperar as frações mais pesadas que C_2 dos gases provenientes do vaso de alta pressão.

Absorvedora Primária.

Condições de operação:

Número de estágios reais: 30

Pressão de operação: 14 a 20 kgf/cm^2

Número de estágios no simulador: 10

Absorvedora Secundária.

Condições de operação:

Número de estágios reais: 24

Pressão de operação: 14 a 20 kgf/cm²

Número de estágios no simulador: 8

3.3.2 Coluna Desetanizadora

Nesta unidade, devido ao moderado aquecimento, aliado à alta pressão (15 kg/cm².g), de forma idêntica às absorvedoras primária e secundária, a nafta libera os gases (C1-C2), que saem pelo topo e vão se juntar com a descarga do compressor. Pelo fundo da torre retificadora, sai a nafta contendo, absorvido, apenas o GLP. Nessas condições, esta corrente de nafta com GLP absorvido está pronta para ser enviada ao sistema de separação denominada de debutanizadora.

Operação

Condições de operação

Número de estágios reais: 20

Pressão de operação: 14 a 20 kgf/cm²

Número de estágios no simulador: 9

É importante ressaltar que o objetivo dos sistemas de compressão e absorção/retificação é unicamente separar o gás combustível praticamente isento de GLP, ao

mesmo tempo em que este último, antes presente na corrente de gases, é totalmente concentrado e absorvido pela nafta.

3.3.3 Coluna Debutanizadora

Esta torre tem por objetivo promover a máxima separação entre a nafta e o gás liquefeito. A nafta instabilizada, vinda da desetanizadora como é apresentado na Figura 10, antes de entrar na debutanizadora é pré-aquecida, normalmente recebendo calor da nafta já debutanizada que sai pelo fundo da torre. A pressão da operação da debutanizadora situa-se em torno de $12,0 \text{ kg/cm}^2$.g. Este nível de pressão é suficiente para que o gás liquefeito que sai pelo topo, uma vez resfriado à temperatura ambiente, condense-se totalmente.

Condições de operação

Número de estágios reais: 31

Número de estágios no simulador: 22

Pressão de operação: 10 a 12 kgf/cm^2

Temperatura no fundo da coluna: 187°C

Na Figura 7 é apresentado um esquema da debutanizadora.

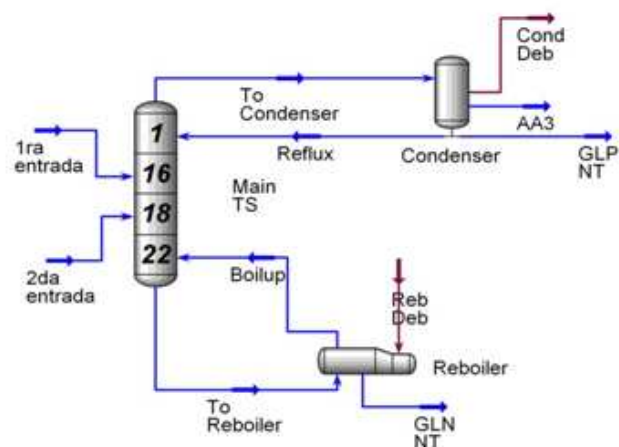


Figura 7: Coluna debutanizadora, (Fonte: Hysys.Plant®).

O perfil de temperatura na debutanizadora obtido no simulador é mostrado na Figura 8:

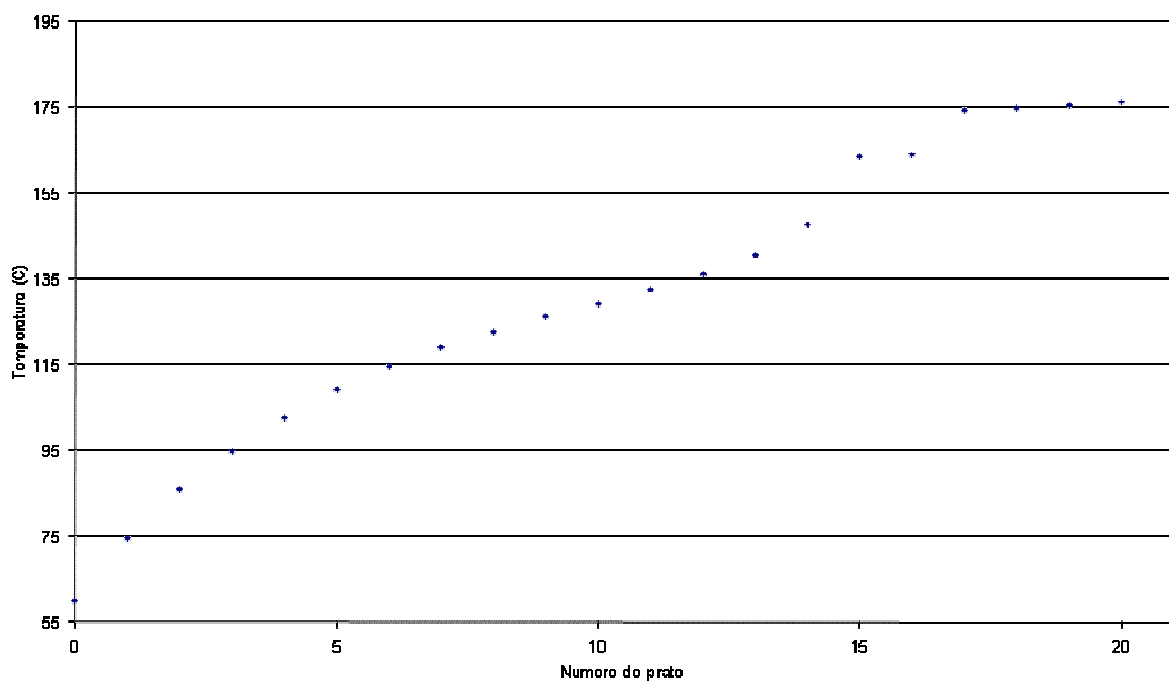


Figura 8: Perfil de temperatura na debutanizadora.

A simulação é composta por quatro ciclos, todos eles do tipo *forward*, que quer dizer que tem que ser especificadas as condições de saída do ciclo, utilidades, como vaso de alta pressão (1373 kPa) e vaso de baixa pressão (800 kPa), *mixer*, bombas, trocadores de calor, compressores, válvulas e separadores. As correntes que foram especificadas na simulação são as correntes de saída dos ciclos; a corrente de refluxo e as condições operacionais apresentadas em cada uma das unidades de destilação são baseadas em dados industriais.

A seguir, é apresentado em esquema geral da simulação (Figura 10).

3.4 Validação do Modelo

A validação do modelo foi feita de acordo com dados industriais publicados por Pedrosa (1994); a Tabela 8 mostra os valores calculados e medidos para as vazões dos produtos, validando, assim, o modelo para ser usado na avaliação das curvas PEV estendidas.

Tabela 8: Valores calculados e medidos para os produtos da UFCC.

| Produtos | Valor medido (ton/dia) | Valor calculado (ton/dia) | Desvio (%) |
|----------|---------------------------|------------------------------|---------------|
| GC | 360,0 | 396,2 | 10 |
| GLP | 1167,0 | 1125 | 3.5 |
| GLN | 3534,0 | 3269 | 7 |
| LCO | 667,0 | 690 | 3 |
| OCL | 1107,0 | 1027 | 7 |

3.5 Análise de Sensibilidade de variáveis

Variações foram feitas em cada uma das variáveis susceptíveis de perturbações na corrente de alimentação da fracionadora principal assim como do prato de alimentação desta corrente. Para este caso foi calculado o GAP, o qual avalia o grau de separação entre dois cortes adjacentes de petróleo. Assim mesmo foram feitas variações no prato de alimentação das duas correntes de alimentação da

debutanizadora para o qual foi calculado o calor do refeedor como uma medida da melhor posição do prato de alimentação.

2.5.1 Fracionadora Principal

Para o caso da fracionadora principal o grau de separação entre duas correntes adjacentes foi avaliado pelo grau de separação, GAP, que pode ser expresso da seguinte forma:

$$\text{GAP} = T_{5\% \text{ Pesado}} - T_{95\% \text{ leve}}$$

$T_{5\% \text{ Pesado}}$: Temperatura que corresponde a 5% vaporizado em volume do produto mais pesado na curva de destilação ASTM.

$T_{95\% \text{ leve}}$: Temperatura que corresponde a 95% vaporizado em volume do produto mais leve na curva ASTM.

A Figura 9 mostra as curvas de destilação ASTM D86 para as correntes de LCO e OCL para condições operacionais da simulação padrão que resultam num GAP de 37 °C.

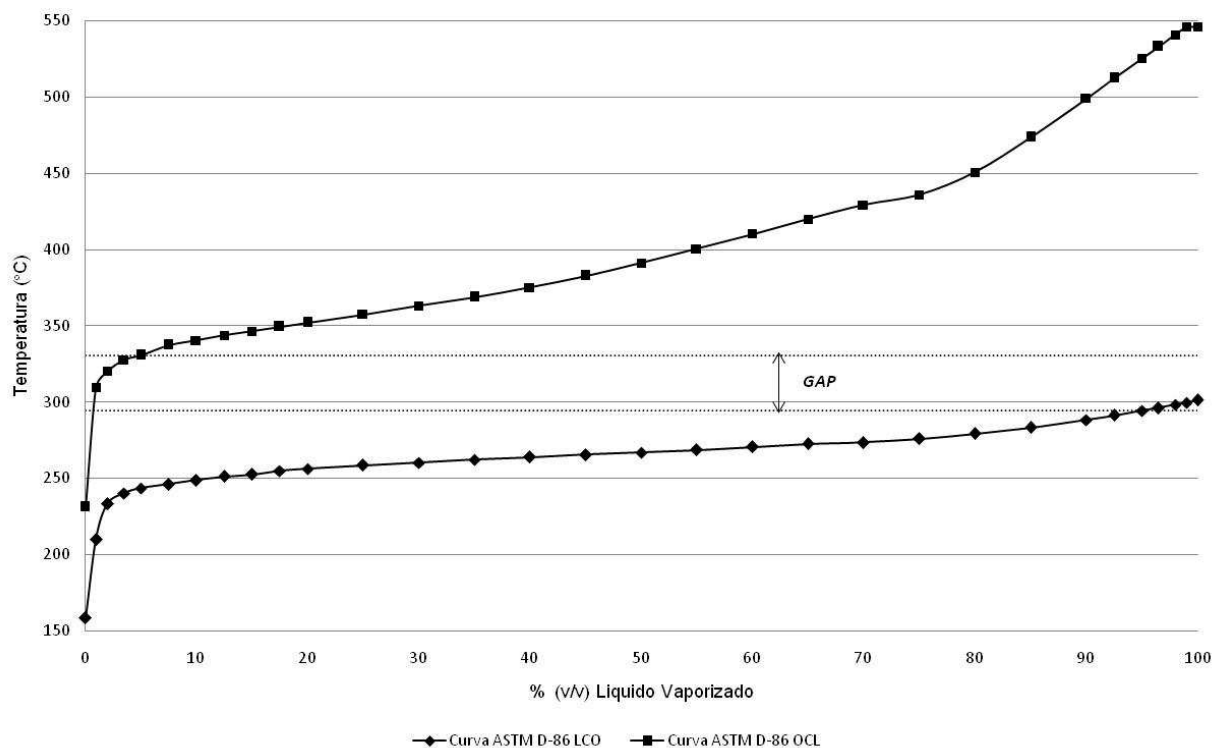


Figura 10: Curva de destilação ASTM D86 (GAP=37°C)

A primeira variável para se avaliar foi a temperatura da corrente de alimentação. Foram feitas variações cada dez graus entre 500-550°C calculando-se o GAP entre as correntes de LCO e OCL. Não foram observadas variações significativas o que quer dizer que sempre se mantiveram em 37°C que é o valor da simulação padrão.

A seguir foram feitas variações na pressão da corrente de alimentação, calculando-se os valores dos fluxos de saída de LCO e OCL assim como o GAP entre estas duas correntes. Na Tabela 9 são apresentados os resultados das simulações.

Tabela 9: Efeito da pressão da alimentação no GAP

| Pressão da Alimentação (kPa) | LCO (ton/d) | OCL (ton/d) | GAP (°C) |
|------------------------------------|----------------|----------------|-------------|
| 150 | 693 | 1024 | 36, 768 |
| 250 | 693 | 1024 | 36, 768 |
| 300 | 693 | 1024 | 36, 768 |
| 400 | 695 | 1021 | 37, 087 |
| 500 | 693 | 1024 | 36, 768 |

Para fazer uma análise do prato de alimentação foram feitas variações desde o fundo da torre no prato 22 até o prato 18 já que o reciclo de borra chega até o prato 17 sendo necessário um espaço para o resfriamento da alimentação ou “quench”. Para este caso observou-se uma diminuição no GAP ao se diminuir o numero de prato na torre fracionadora o que quer dizer que a posição ótima encontra -se no prato 21 desta torre. Os resultados desta avaliação são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10: Efeito do prato de alimentação no GAP da fracionadora principal

| Prato de Alimentação | LCO (ton/d) | OCL (ton/d) | GAP (°C) |
|----------------------|----------------|----------------|-------------|
| 21 | 680,2 | 1027 | 37,299 |
| 20 | 663,8 | 1043 | 35,599 |
| 19 | 642,8 | 1061 | 33,537 |
| 18 | 622,3 | 1083 | 31,401 |

As Tabelas 11 e 12, a seguir, apresentam as variações do GAP das correntes de LCO e OCL com as variações no fluxo de vapor para a fracionadora principal entre 40-60 (Ton/dia). Estas Tabelas apresentam também as variações no prato de alimentação da fracionadora principal do refluxo da absorvedora secundaria entre o prato de alimentação desta corrente na simulação padrão, isto é no prato 11, até o retorno do refluxo circulante da corrente conhecida como óleo pesado de reciclo (Heavy Cycle Oil - HCO) no prato 15 .

Tabela 11: Efeito da vazão de vapor no GAP da fracionadora principal

| Vazão de vapor T 2201 (ton/dia) | LCO (ton/d) | OCL (ton/d) | GAP (°C) |
|------------------------------------------|----------------|----------------|-------------|
| 40 | 693 | 1025 | 36,670 |
| 50 | 692 | 1025 | 36,699 |
| 55 | 693 | 1022 | 36,996 |
| 60 | 691 | 1024 | 36,776 |

Tabela 12: Efeito do prato de alimentação na fracionadora do refluxo da absorvedora secundaria

| Prato de alimentação do Refluxo | LCO (ton/d) | OCL (ton/d) | GAP (°C) |
|---------------------------------------|----------------|----------------|-------------|
| 12 | 692 | 1017 | 37,890 |
| 13 | 696 | 1013 | 38,208 |
| 14 | 695 | 1014 | 38,181 |

3.5.2 Debutanizadora

Para o caso da debutanizadora foi analisado o calor do refeedor para variações no prato da corrente de alimentação. A alimentação desta coluna é composta por duas correntes uma gasosa e outra líquida. Foram realizadas as variações deixando sempre um prato intermediário como na simulação padrão (Tabela 13).

Das variações feitas, pode-se concluir que, a posição das correntes de alimentação com um valor menor do que o valor adotado para a simulação padrão com um valor de $2,357 \times 10^{-7}$ KJ/h, podem-se atingir com a alimentação nos pratos 12 para o vapor e 20 para o líquido com um calor do refeedor de $2,619 \times 10^{-8}$ KJ/h. A seguir são apresentados os resultados do calor do refeedor para as variações feitas em outros pratos da coluna debutanizadora.

3.5.3 Análise dos resultados

Na fracionadora principal, as mudanças mais significativas apresentam-se com as variações do prato de alimentação onde a eficiência na separação vai diminuindo a medida que se chega próximo da corrente de retorno do refluxo de borra, devido possivelmente ao pouco espaço que se tem para o resfriamento da corrente de alimentação. Também foram feitas variações na pressão, temperatura, fluxo de vapor e no prato de alimentação do refluxo da absorvedora secundária. Estas alterações não levaram à variações significativas em comparação com eficiência da separação da simulação padrão a qual foi de $GAP=37^{\circ}C$.

Tabela 13: Prato de alimentação das correntes de vapor e líquido na debutanizadora

| Prato de Alimentação | Calor do Refervedor (kJ/h) | Prato de Alimentação | Calor do Refervedor (kJ/h) |
|----------------------|----------------------------|----------------------|----------------------------|
| vapor | 3,270e-007 | vapor | 5,238e-007 |
| 14 | | 9 | |
| líquido | | líquido | |
| 18 | | 11 | |
| vapor | 3,670e-007 | vapor | 4,059e-007 |
| 13 | | 7 | |
| líquido | | líquido | |
| 19 | | 9 | |
| vapor | 2,619e-008 | vapor | 5,108e-007 |
| 12 | | 5 | |
| líquido | | líquido | |
| 20 | | 7 | |
| vapor | 6,548e-008 | vapor | 2,095e-007 |
| 13 | | | |
| líquido | | 4 | |
| 15 | | | |
| vapor | 3,929e-008 | líquido | |
| 11 | | | |
| líquido | | | |
| 13 | | 6 | |

3.6 Conclusões

O maior desvio nos resultados foi na corrente de gases condensáveis, porém este erro pode ser grande, uma vez que é função da vazão de gases externos que entram no vaso de topo da torre. Essa vazão nem sempre é medida com precisão e também não é um valor “estável”, ou seja, sofre perturbações constantemente.

A validação da simulação foi feita com os dados dos fluxos das correntes de saída, porém estes poderiam ter sido mais precisos se tivessem sido avaliados com dados de pressão e de temperatura os quais não se encontravam disponíveis na literatura consultada para a unidade UFCC da refinaria considerada como caso de estudo. Os valores dos erros relativos usados para fazer a validação da simulação são baixos, assim como as tolerâncias usadas para a convergência de cada uma das unidades.

A convergência da simulação como um todo depende muito dos quatro ciclos que faziam parte dela, sendo de grande importância o ciclo que une a absorvedora secundária com a fracionadora principal, já que este alterava a convergência da simulação como um todo.

CAPITULO IV

DESCRIÇÃO DA CURVA PEV ESTENDIDA E INTRODUÇÃO NA SIMULAÇÃO

4.1 Descrição e Extensão das Curvas PEV

Os petróleos são avaliados em função do ensaio de destilação denominado de Ponto de Ebulição Verdadeiro (PEV), o qual permite a separação do cru em cortes ou frações de acordo com suas temperaturas de ebulição e da curva de destilação, que constitui uma das propriedades de referência do petróleo. A partir da curva de destilação do petróleo, gerada em função da temperatura *versus* a porcentagem de destilado, é possível estimar os rendimentos dos produtos que serão obtidos no refino, o que fornece informações importantes sobre o aspecto operacional do fracionamento do petróleo antes de ser processado. Assim, o conhecimento desta curva é importante e fundamental para o estabelecimento de uma estratégia operacional (SBAITE, 2005).

A destilação é a operação primária do refino: ela separa o petróleo em frações que variam de acordo com o ponto de ebulição e composição. O resíduo de vácuo (produto de fundo da torre de destilação a vácuo), que entra em ebulição a uma temperatura de aproximadamente 540°C, pode ser fracionado adicionalmente, usando um processo de destilação a alto vácuo chamado de Destilação Molecular, que permite a destilação livre de decomposição até aproximadamente 700°C (temperatura atmosférica equivalente-TAE).

A destilação molecular ou *short- path evaporation* é um método seguro disponível para a separação e purificação de materiais termicamente instáveis, através de uma pequena distância entre o evaporador e o condensador, caracterizado por baixas temperaturas, tempos curtos de residência assim como baixas pressões entre o evaporador e o condensador (SALES-CRUZ, 2006). Neste processo, a superfície de evaporação e a superfície de condensação estão separadas entre si a uma distância da ordem de grandeza do livre percurso médio das moléculas evaporadas. Deste modo, o efeito do vapor gerado sobre o líquido praticamente não influencia a taxa de evaporação, a qual é governada somente pela taxa de moléculas evaporadas que escapam da superfície do líquido e atingem o condensador facilmente, uma vez que encontram um percurso relativamente desobstruído. A Destilação Molecular é considerada um processo de não equilíbrio (BATISTELLA, 1996). O Destilador Molecular de filme descendente utilizado no LDPS é mostrado na Figura 11.



Figura 11: Destilador Molecular de filme descendente

A temperatura atmosférica equivalente (TAE) é a conversão da temperatura medida do vapor à pressão de operação, para uma temperatura como se a operação fosse feita à pressão atmosférica sem decomposição química. A correlação da ASTM D1160 é válida para sistemas onde ocorre equilíbrio de fases, entretanto, no processo de Destilação Molecular não há essencialmente equilíbrio de fases (processo de não-equilíbrio), além de ele operar a pressões da ordem de mil vezes menores. Mesmo assim, considera-se nas equações da ASTM D1160 (Equações 4,1 e 4,2), a pressão de 0,001 mbar para a realização de uma abordagem preliminar e inovativa da extensão das curvas PEV, a qual é feita usando as equações abaixo descritas as quais se encontram de acordo com a norma ASTM D-1160-02a:

$$TAE = \frac{748,1A}{[1/(T + 273,1)] + 0,3861A - 0,00051606} - 273,1 \quad (4.1)$$

onde:

TAE: Temperatura atmosférica equivalente, °C

T: Temperatura observada do vapor, °C

O valor de A pode ser calculado usando as seguintes equações:

$$A = \frac{5,143222 - 0,972546 \log_{10} P}{2579,329 - 95,76 \log_{10} P} \quad (4.2)$$

onde:

P: pressão de operação, kPa, (pressões de operação $\geq 0,266$ kPa), ou

$$A = \frac{5,897249 - 0,987672 \log_{10} P}{2962,909 - 43,00 \log_{10} P} \quad (4.3)$$

onde:

P: pressão de operação, kPa, (pressões de operação $< 0,266$ kPa).

A determinação da curva PEV está bem estabelecida para frações destiladas que alcançam valores de temperatura de ebulição normal de até 565°C. Dentre algumas propostas correntes para a determinação da curva PEV acima de 565°C, estão a Destilação Molecular, a qual se apresenta como técnica potencial para obtenção de porcentagem de volume líquido em relação à temperatura para as frações de destilado, trabalho feito por Sbaite (2005) para 5 diferentes tipos de petróleo brasileiro.

4.1.1 Extensão da curva PEV

No estudo anteriormente citado, Sbaite (2005), as curvas PEV foram estendidas partindo-se dos resultados de temperatura e porcentagem de destilado obtidos por meio de destilação molecular dos resíduos 420°C+ e dos resíduos de vácuo 540/565°C+, servindo como uma primeira análise de quanto seria o ganho provável, em porcentagem de destilado acumulada, no processamento dos mesmos, caso a

Destilação Molecular fosse utilizada. Assim sendo foi obtida uma correlação destes dados para cinco tipos de petróleos .

Na Figura 12, é apresentado o procedimento de obtenção da curva PEV estendida, a qual apresenta três partes bem definidas:

Faixa de treinamento: compreendida na faixa entre 420°C+ até 540/565°C, onde, a partir da curva PEV (método convencional via ASTM), pode-se saber qual é a TAE correspondente a cada uma das temperaturas operacionais do evaporador (Destilação Molecular), em função das porcentagens de destilado acumuladas calculadas.

Ponto inicial e o ponto final da extensão: o ponto inicial é do mesmo valor do corte considerado 540/565°C+, e o ponto final da extensão foi determinado para um valor de 340°C do destilador molecular (700°C TAE). Os dados da TAE foram determinados por meio de cromatografia gasosa de alta temperatura/ destilação simulada (CGAT/DS).

Etapas de obtenção da correlação: Sbaite (2005) correlacionou, as temperaturas operacionais da Destilação Molecular e as temperaturas atmosféricas equivalentes para os cinco tipos de petróleos testados, obtendo-se a seguinte correlação Destmol (Equação 4,4).

$$PEV = 456.4 + 0.1677 * T_{DM} + 1.64 \times 10^{-4} * T_{DM}^2 + 4.13 \times 10^{-6} * T_{DM}^3 \quad (4.4)$$

onde: PEV= Ponto de Ebulição Verdadeiro (°C);

T_{DM} = Temperatura de operação do destilador molecular (°C).

Considerando os petróleos estudados, o erro associado a esta expressão é menor do que $\pm 10^{\circ}\text{C}$.

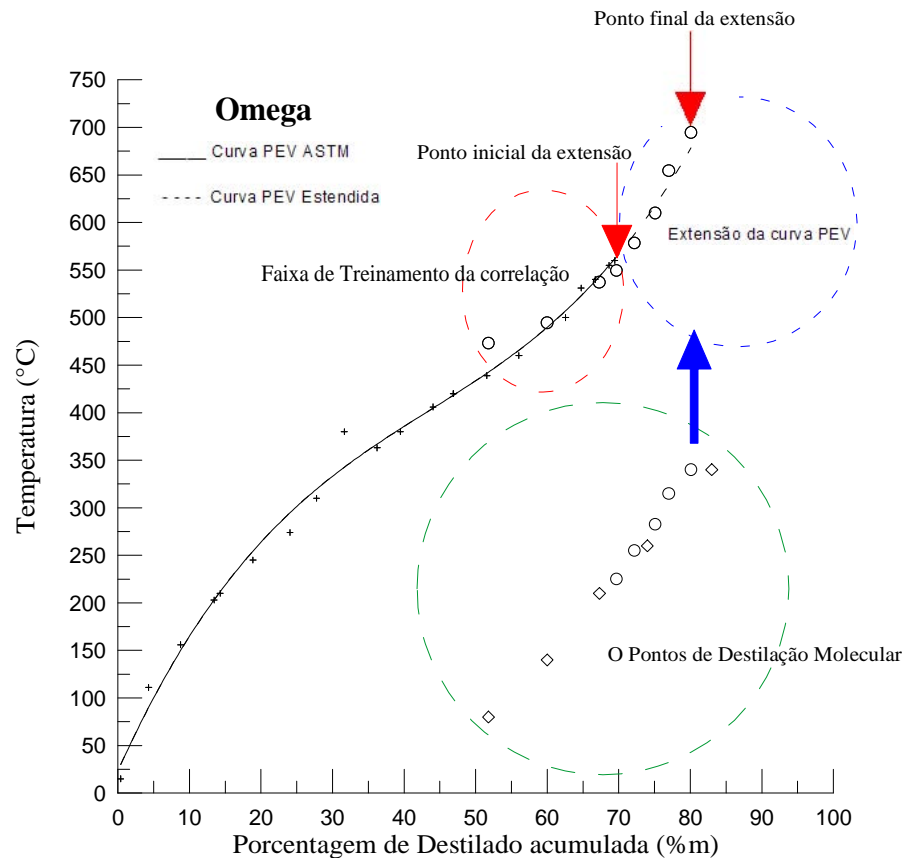


Figura 12: Representação do procedimento na obtenção da curva PEV estendida (SBAITE, 2005)

As misturas de hidrocarbonetos com composições conhecidas, misturas definidas, podem ser caracterizadas a partir de componentes puros, ponto normal de ebulição, densidade, peso molecular e propriedades críticas mediante o uso das regras de mistura. Quando se trabalha com misturas não definidas, com composições que não são bem conhecidas (volume, peso e frações molares de todos os componentes

presentes), tais como as frações de petróleo, métodos específicos de caracterização são necessários.

A informação usual disponível para estas misturas são propriedades físicas (densidade, peso molecular medio, viscosidade e índice de refração) e propriedades de volatilidade dadas pelas ASTM e curvas PEV. O segundo caso é a área de estudo da presente dissertação, onde as curvas PEV obtidas para petróleos nacionais são caracterizadas a partir de dados de volatilidade PEV e de densidade. São esses dados a base para conseguir sua posterior utilização na avaliação da área de separação após FCC (*Fluid Catalytic Cracking*).

4.2 Introdução da Curva PEV em Códigos para Caracterização de Frações Pesadas de Petróleo

Para poder fazer a introdução da curva PEV na simulação da unidade de separação após FCC apresentada no Capítulo III, duas metodologias podem ser usadas, uma das quais será escolhida para continuar no processo de avaliação da curva PEV estendida no processo de separação da unidade de FCC. As metodologias são:

- Avaliação usando os recursos existentes do simulador Hysys. Plant (Hyprotech, Ltd), simulador que foi usado na realização da simulação base.
- Utilização de recursos externos ao simulador (MIGUEL *et al.*, 1994).

A seguir, será feita uma descrição de cada uma deles.

4.2.1 Descrição dos recursos existentes do simulador Hysys (*Oil Manager*)

O *Oil Characterization Environment*, no *Oil Manager* do Hysys, é uma ferramenta onde as características de um fluido de petróleo podem ser representadas mediante o uso de pseudocomponentes: as propriedades físicas, críticas, termodinâmicas e de transporte são determinadas para cada um deles, usando correlações e dados de ensaios de laboratório pré-estabelecidos.

Para começar no *Oil Characterization Environment*, pelo menos um pacote de fluidos tem de existir para iniciar a caracterização do óleo. Na caracterização dos petróleos utilizados para a obtenção das PEV's estendidas, podem ser introduzidos os componentes puros gerados mediante as caracterizações feitas no Petrox (simulador de processos da PETROBRÁS). O simulador Petrox possui uma base de dados com ensaios completos para todos os tipos de crus brasileiros, além de ter uma metodologia própria para a estimação das propriedades físicas assim com métodos de conversão próprios da PETROBRAS, como o craqueamento catalítico e coqueamento retardado.

Para o caso deste estudo, deve-se ter em conta que os pseudocomponentes que vão ser gerados devem ser compatíveis com o método de cálculo para as propriedades que vão ser usadas no pacote de fluidos.

Para fazer a caracterização do petróleo de estudo, o qual é um petróleo cru ou *crude oil*, segundo as normas ASTM, os dados de laboratório são convertidos numa série de pseudocomponentes, os quais são a base para realizar o modelamento fluido.

O simulador Hysys dispõe de diversos métodos de volatilidade, entre as quais se pode encontrar: 1-) a norma ASTM-D86, usada para fluidos de petróleos médios a

leves, 2-) a norma ASTM-D1160, considerada em várias condições de vácuo e usada para fluídos de petróleos mais pesados,3-) ASTM-D2887 e o método PEV (Ponto de ebulição verdadeiro), a qual é obtida usando um fracionador em batelada multietapa, onde as destilações são feitas em condições atmosféricas ou a vácuo. Qualquer uma das provas introduzidas no simulador é convertida internamente numa curva TBP, usando metodologias do *API technical data book*. Se nenhum dado de destilação é fornecido o *Oil Characterization Environment* gera a curva TBP baseada no peso molecular médio, densidade ou fator de Watson (UOP) para o fluído.

O procedimento de caracterização para fluídos de petróleo é o seguinte:

1. Criação de um pacote de fluídos com um pacote específico de propriedades.
O pacote de fluídos associado tem duas funções principais: a) Fornece os componentes leves finais; b) identifica o pacote de fluídos no qual os pseudocomponentes vão ser inseridos.
2. Quando se gera uma corrente, tem-se que seguir três passos gerais:
 - a) Caracterizar o ensaio: Na hora de fazer a caracterização de um ensaio deve-se ter em conta a mínima quantidade de informação requerida, a qual pode ser: uma curva de destilação de laboratório, ou duas das seguintes propriedades totais:
 - Peso molecular;
 - Densidade;

- Fator K de Watson (UOP), um índice aproximado de parafinicidade, o qual indica que altos valores correspondem a altos graus de saturação (fonte: Hysys Simulation Basis, Hyprotech inc, V 3,2).

$$K = \frac{(\text{Ponto de Ebulição Meio})^{1/3}}{\text{Gravidade Esp}} \quad (4.5)$$

- b) Criar uma *Blend* (mistura dos métodos a serem introduzidos), e
 - c) estabelecer o petróleo.
3. Após caracterizar o ensaio, deve-se gerar os pseudocomponentes e, finalmente, estabelecer a corrente no *Flowsheet*.

O procedimento que Hysys usa para criar os pseudocomponentes é o seguinte:

1. Baseado nos dados de entrada, o simulador Hysys calcula um grupo de curvas de trabalho, que incluem a curva PEV, peso molecular, densidade e viscosidade.
2. Os pseudocomponentes são criados a partir de faixas de temperatura que podem ser fornecidas pelo usuário, ou usar o *default* do simulador Hysys.
3. A partir das curvas de trabalho, são determinados o ponto normal de ebulição, o peso molecular, a densidade e a viscosidade de cada pseudocomponente.
4. Para cada pseudocomponente, o Hysys calcula as restantes propriedades físicas e críticas.

Para petróleos, gás e aplicações petroquímicas é recomendável usar a equação de Estado de Peng-Robinson; para o cálculo das propriedades de equilíbrio e termodinâmicas, ela resolve rigorosamente sistemas de uma, duas ou três fases, com alto grau de eficiência e confiabilidade, além de ser aplicável numa alta faixa de condições favoráveis para o sistema a ser estudado, como é apresentado a seguir na Tabela 14.

Tabela 14: Equações para o cálculo das propriedades termodinâmicas

| Método | Temperatura (°F) | Temperatura (°C) | Pressão (psia) | Pressão (kPa) |
|------------------------------|------------------|------------------|----------------|---------------|
| PR (Peng Robinson) | >-456 | >-271 | <15000 | <100000 |
| SRK (Soave Redlich Kwong) | >-225 | >-143 | <5000 | <35000 |

Fonte: Hysys Simulation Basis, Hyprotech inc, V 3.2

A equação de estado de Peng-Robinson é melhorada para produzir resultados precisos nos cálculos de equilíbrio de fases, variando de sistemas criogênicos, a baixas temperaturas, a reservatório, a altas temperaturas e pressões. Esta mesma equação possibilita cálculos *flash* trifásicos para sistemas aquosos contendo H₂O, CH₃OH ou

glicóis, assim como sistemas que contém outros hidrocarbonetos ou não hidrocarbonetos na segunda fase líquida.

A equação de Peng-Robinson também pode ser usada para crus, os quais têm sido tradicionalmente modelados com dois pacotes de modelos termodinâmicos, um modelo de coeficiente de atividade que representa a fase líquida e uma equação de estado ou a lei dos gases ideais para as propriedades da fase vapor. Estes últimos modelos são bons para sistemas com grandes quantidades de leves finais, ou quando se aproximam das regiões críticas.

As propriedades físicas e de transporte que o Hysys calcula para uma determinada fase são viscosidade, densidade, condutividade térmica e tensão superficial. Os modelos usados para o cálculo das propriedades de transporte são todos pré-selecionados para predizer o melhor ajuste do sistema considerado.

A Tabela 15, apresentada a seguir, mostra as propriedades e os modelos utilizados para a estimativa das propriedades físicas dos pseudocomponentes.

Tabela 15: Correlações para o cálculo das propriedades físicas

| Propriedade | Correlação |
|-----------------------|------------------------|
| peso molecular | Twu |
| gravidade específica | Lee-Kesler |
| Tc | Lee-Kesler |
| PC | Constante de watson(k) |
| fator acêntrico | Lee-Kesler |
| capacidade calorífica | Lee-Kesler |

As correlações apresentadas na Tabela anterior são usadas por *default* no simulador Hysys. Estas são as melhores correlações para sistemas de hidrocarbonetos normais, para os quais é sugerido um limite superior de 675 °C para o componente mais pesado. Estas equações, porém, têm sido modificadas para exceder esses limites.

4.2.2 Descrição de recursos externos ao simulador

Nesta parte do trabalho, foi feita a avaliação das curvas PEV estendidas dos resíduos 545 C+ do petróleo γ e resíduo 565 C+ do petróleo α mediante uma outra metodologia para a caracterização de frações de petróleo, a qual é escrita na linguagem FORTRAN baseada no trabalho de MIQUEL *et al.* (1994). A caracterização e a introdução do petróleo neste algoritmo só requerem os dados de destilação da curva PEV e a densidade da fração de petróleo.

O programa é composto por um programa principal: PBREAK e cinco sub-rotinas: PP, SIMSON, INTOT, LAGRAN e POLI, os quais são usados para fazer a estimativa dos dados de fração volumétrica (XV), fração molar (XF), temperatura de ebulição (TB), peso molecular (MW), densidade (DENI), temperatura crítica TC(I), pressão crítica (PC), fator acêntrico (W), fator de Watson (KW) dos pseudocomponentes.

Este método de caracterização é baseado na criação de pseudocomponentes usando o método integral, com a criação de pseudocomponentes mediante intervalos iguais de temperatura, o qual usa a suposição do fator de caracterização de Watson constante para todos os pseudocomponentes. Segundo este método, um pseudocomponente é aquele que está definido por uma porção volumétrica da curva

PEV, o qual está associado com uma temperatura normal de ebulição (MIQUEL *et al.*, 1993).

Para a determinação das propriedades físicas, as correlações estão dadas usualmente em função de dois dos seguintes parâmetros: gravidade específica, ponto normal de ebulição, peso molecular e K_w (Constante de Watson). As correlações usadas para determinar T_c , P_c e peso molecular são: Lee e Kesler, Riazi e Daubert, e Winn nomogram, respectivamente, as quais estão dadas em função da temperatura de ebulição e da gravidade específica.

O fator acêntrico pode ser determinado por Edmister, e Lee e Kesler, como função da T_c , P_c e da temperatura de ebulição, ou a partir de uma equação de estado (EOS). A seguir, é apresentado um resumo com as principais correlações usadas no programa (Tabela 16).

Tabela 16: Correlações usadas para determinar as propriedades físicas segundo Castells *et al.* (1994)

| Metodologia | Correlações |
|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Determinação de propriedades de pseudocomponentes para frações pesadas de petróleo | propriedades Físicas (P_M , T_c , P_c): <ul style="list-style-type: none"> - Lee e Kesler, (1976). - Riazi e Daubert, (1980). - Winn, (1957). |
| | fator acêntrico: <ul style="list-style-type: none"> - Edmister, (1958). - Lee e Kesler, (1976). - Equações de estado. |

Dependendo da metodologia usada e do peso molecular da fração total, diferentes resultados são obtidos na criação dos pseudocomponentes. Ainda, a correlação selecionada para a predição das propriedades críticas e o fator acêntrico dos pseudocomponentes, têm influência na predição das propriedades termodinâmicas e no equilíbrio vapor/líquido da fração de petróleo.

Segundo Riazi e Daubert (1980), as propriedades físicas (θ) de componentes puros e misturas de hidrocarbonetos indefinidas, podem ser preditas usando temperatura de ebulição e a gravidade específica numa equação empírica da forma:

$$\theta = aT_b^b S^c \quad 4.6$$

A precisão das predições é razoável na faixa de temperaturas de ebulição de 37,8°C a 454,4°C para as seguintes propriedades: peso molecular, densidade líquida, volume molar líquido, temperatura crítica, pressão crítica, volume crítico, índice de refração, calor de vaporização e capacidade calorífica dos gases ideais.

A temperatura de ebulição e a gravidade específica descrevem as forças moleculares e o tamanho molecular de alguma substância. A Equação 4,6, pode ser usada para prever as propriedades físicas de hidrocarbonetos puros assim como misturas de hidrocarbonetos indefinidas.

Segundo Lee e Kesler (1976), melhoras foram feitas na exatidão da correlação de Johnson- Grayson, particularmente para a entalpia em condições de alta pressão e aquelas perto da região crítica. A correlação anterior, que é para frações de petróleo,

proporciona as entalpias para líquidos e vapores de baixa pressão como função da temperatura para frações com grau API variando na faixa de 0 a 80.

Na metodologia de Miquel *et al* em código FORTRAN para criação de pseudocomponentes usando a segunda metodologia, a curva PEV pode ser introduzida de forma completa ou incompleta; para o segundo caso, são usados polinômios de interpolação de Lagrange. A aplicabilidade do método depende da faixa de temperaturas da PEV e não de seus valores absolutos. Frações leves e pesadas podem ser tratadas do mesmo modo, sendo que a única condição a ser atendida é a validade da correlação escolhida para a predição das propriedades físicas na zona de temperatura de trabalho.

Na metodologia descrita anteriormente, são feitos balanços de massa em cada etapa de criação de pseudocomponentes. A solução em cada etapa é assumida como atingida quando os erros do balanço de massa são minimizados; para isso faz-se uso de um procedimento de otimização.

Para começar com o procedimento de caracterização dos pseudocomponentes, considera-se a divisão da curva PEV tomando-se como estimativa inicial a hipótese de K_w constante, onde as densidades e as temperaturas de ebulição dos pseudocomponentes e as frações restantes são avaliadas; depois de n_p-1 etapas de minimização (onde n_p é o número de pseudocomponentes), todos os pseudocomponentes que representam a fração de petróleo são otimamente caracterizados.

4.3 Representação de dados reportados na literatura dos petróleos considerados

Para começar com a aplicação dos dados partiu-se das curvas PEV estendidas de 2 tipos diferentes de resíduo, 545°C+ do petróleo γ , 16,8 API e resíduo 565°C+ do petróleo α , 33,0 API. Estes correspondem aos resíduos de vácuo e aos pontos extremos dos experimentos realizados por Sbaite (2005). A curva é composta pela parte correspondente às normas ASTM e pela parte determinada mediante Destilação Molecular e ajustada à curva PEV (Figura 13).

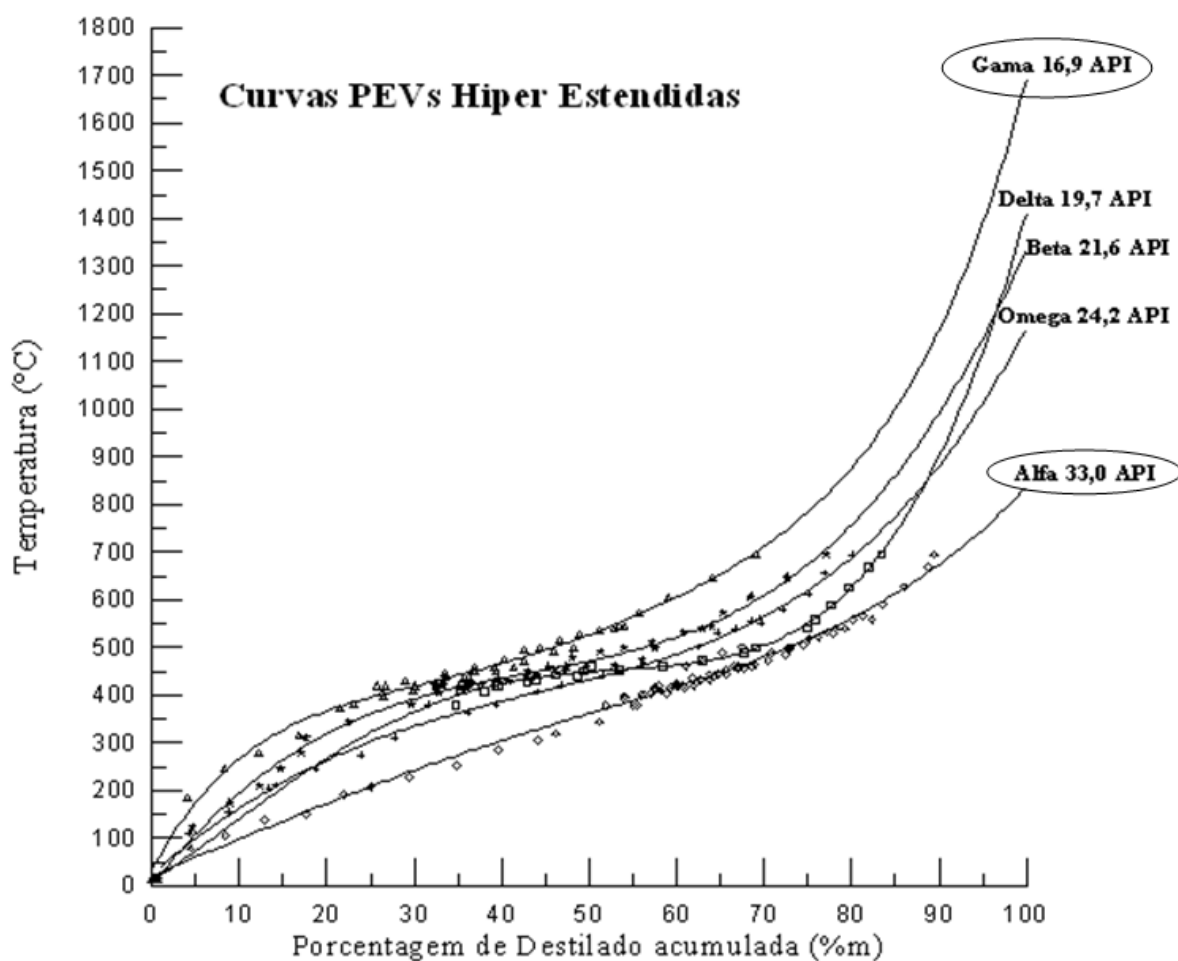


Figura 13: Curvas PEV determinadas até valores próximos aos 100% de destilado acumulado (SBAITE , 2005)

Com as informações desses dois petróleos, curva ASTM e extensão mediante a norma ASTM- D1160 apresentadas nas Tabelas 17 e 18, avaliou-se os dados das destilações moleculares na correlação Destmol (Equação 4,4), obtendo-se as Tabelas 19 e 20 que correspondem aos pontos que descrevem a curva PEV estendida, as quais determinam as propriedades de volatilidade dos petróleos a condições atmosféricas. As avaliações foram feitas para o petróleo γ assim como para o petróleo α e são apresentadas a seguir:

- Resíduo 545 C+ do petróleo γ (16,9 API).

Tabela 17: Dados da curva PEV estendida com ASTM-D1160 petróleo γ , 545°C+, (SBAITE , 2005).

| Gamma 545 C+ (% m/m) destilado Acumulado | Temperatura (°C) | |
|------------------------------------------------------|---------------------|-------|
| 0 | 15 | |
| 4 | 186 | |
| 8,3 | 245 | |
| 12,2 | 278 | |
| 16,8 | 316 | |
| 21,4 | 374 | |
| 29,9 | 411 | |
| 32,5 | 420 | |
| 33,5 | 447 | |
| 36,9 | 460 | |
| 40,2 | 475 | |
| 44,4 | 500 | |
| 46,7 | 517 | |
| 51,2 | 537 | |
| 53,4 | 545 | D-160 |
| 62,3 | - | 571 |
| 66,5 | - | 647 |
| 70,6 | - | 683 |
| 74,3 | - | 718 |

- Resíduo 565 C+ do petróleo α (33,0 API).

Tabela 18: Dados da curva PEV estendida com ASTM-D1160
petróleo α , 565 C+, (SBAITE , 2005).

| 565 C+ (% m/m) destilado Acumulado | Temp. (°C) | |
|---------------------------------------------|------------|--------|
| 0,5 | 15 | |
| 4,4 | 79 | |
| 8,4 | 105 | |
| 12,9 | 139 | |
| 17,6 | 151 | |
| 21,9 | 191 | |
| 25 | 209 | |
| 29,5 | 229 | |
| 34,8 | 252 | |
| 39,5 | 284 | |
| 44,1 | 307 | |
| 46,2 | 320 | |
| 51,2 | 344 | |
| 55,5 | 380 | |
| 69 | 463 | |
| 70,9 | 488 | |
| 72,9 | 498 | |
| 73 | 500 | |
| 75,1 | 518 | |
| 77,1 | 532 | |
| 78,1 | 540 | |
| 80,2 | 558 | |
| 81,2 | 565 | D-1160 |
| 82,5 | - | 591 |
| 83,7 | - | 628 |
| 86,2 | - | 665 |
| 88,9 | - | 701 |
| 89,5 | - | 718 |

Tabela 19: Dados do ajuste das destilações moleculares com a correlação Destmol petróleo γ , 545C+, (SBAITE , 2005).

| TDM (°C) | Temperatura Destmol (°C) | %(m/m) Destilado Acumulado |
|-------------|--------------------------------|----------------------------------|
| 220 | 545,2 | 62,3 |
| 250 | 573,1 | 63,9 |
| 280 | 606,9 | 66,5 |
| 310 | 647,2 | 70,6 |
| 340 | 694,7 | 74,3 |

Tabela 20: Dados do ajuste das destilações moleculares com a correlação Destmol petróleo α , 565C+, (SBAITE , 2005).

| TDM (°C) | Temperatura Destmol (°C) | %(m/m) Destilado Acumulado |
|-------------|--------------------------------|----------------------------------|
| 235 | 558,5 | 82,5 |
| 265 | 589,2 | 83,7 |
| 295 | 626,2 | 86,2 |
| 325 | 670,0 | 88,9 |
| 340 | 694,7 | 89,5 |

No trabalho feito por Sbaite (2005), primeiro foram avaliadas as temperaturas as temperaturas na equação da norma ASTM D- 1160, como uma estimativa inicial, isto pode ser visto nas tabelas 17 e 18. Depois, foram feitas as destilações moleculares dos resíduos de petróleo obtendo-se os dados das tabelas 19 e 20, estes resultados vão conformar a curva PEV estendida definitiva, a qual é usada nas avaliações na simulação da unidade de separação após FCC apresentada no capítulo anterior.

4.4 Introdução e avaliação das curvas PEV estendidas

4.4.1 Simulador Hysys

Os dados foram introduzidos nas simulações mediante o uso dos componentes leves, fornecidos pelo Petrox para o petróleo em questão, e depois estas correntes foram integradas na simulação principal mediante o uso da equação de Peng Robinson no pacote de fluídos. A seguir, são apresentadas as curvas PEV das correntes geradas por Hysys para o petróleo γ , 545C+ (Figura 14) e petróleo α , 565C+ (Figura15):

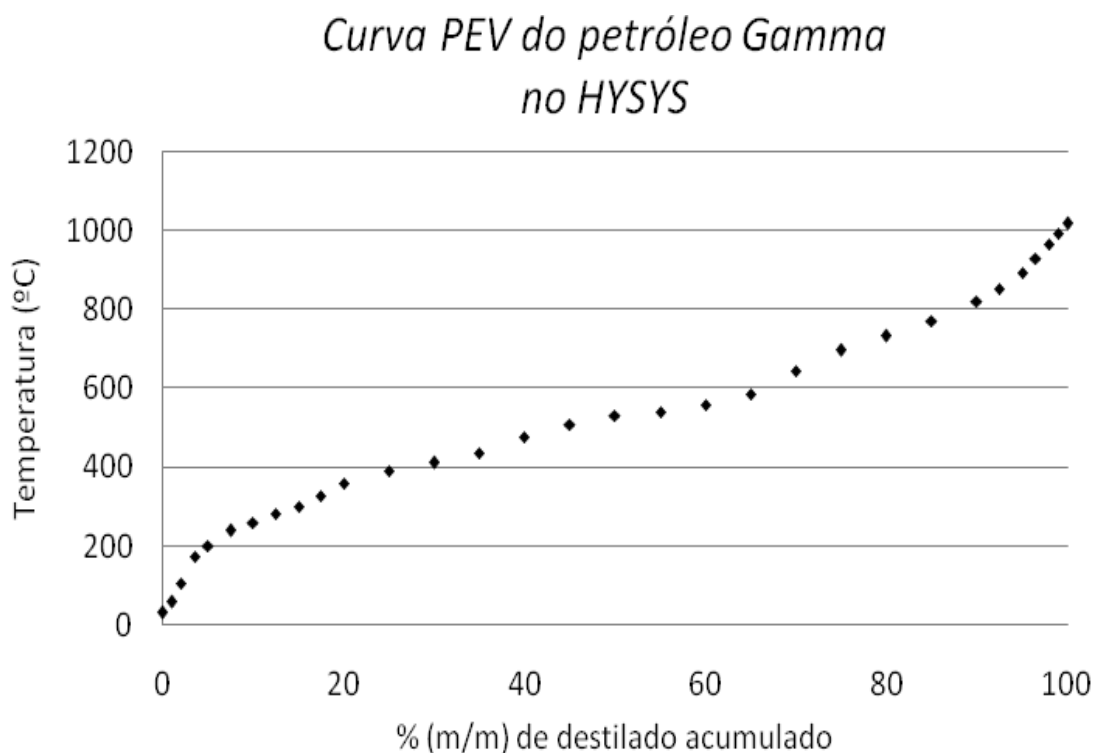


Figura 14: Curva PEV obtida mediante o simulador Hysys para o petróleo γ

Para o primeiro resíduo 545C+ de petróleo γ , foram levados em conta 58 componentes, dos quais 45 correspondem aos pseudocomponentes numa faixa de temperatura (ponto normal de ebulição) de 22°C até 1019°C. Esta quantidade de pseudocomponentes é devida ao método de criação por *default* do hysys, o qual cria um pseudocomponente cada 15°C entre o ponto inicial de ebulição e os 425°C, na segunda faixa entre 425 °C e 650 °C cria um pseudocomponente cada 30°C e finalmente entre 650 °C e 900 °C cria um pseudo cada 55 °C. O pacote termodinamico utilizado para fazer a caracterização deste petróleo também foi Peng-Robinson, logo, não se apresentou nenhuma dificuldade ao fazer a transferência de informação na simulação principal, já que esta trabalha com o mesmo pacote termodinâmico. Para o resíduo 565 C+ do petróleo α , o número total de compostos foi de 59, com um número de 46 pseudocomponentes, variando numa faixa de temperatura (ponto normal de ebulição) de 11,21°C até 1056°C com as mesmas características da equação de estado utilizada no caso anterior.

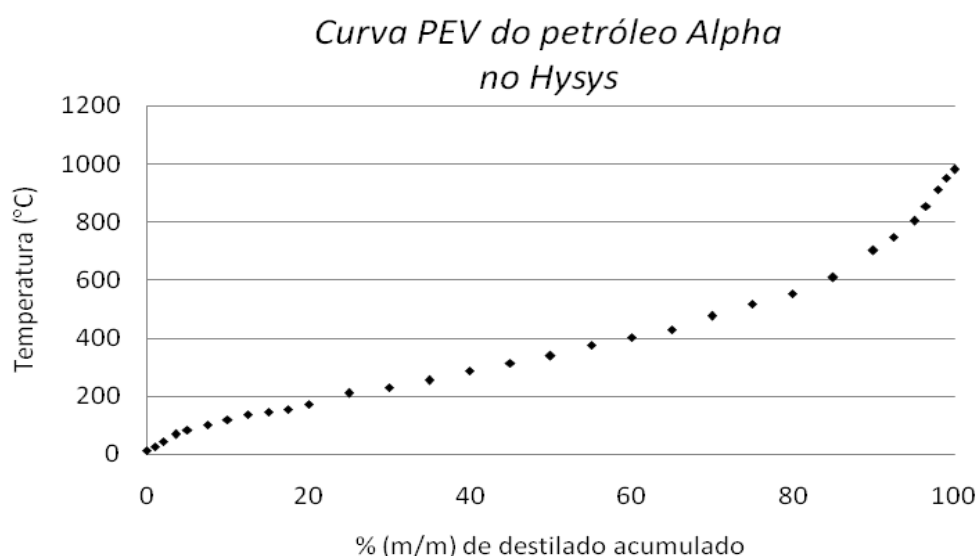


Figura 15: Curva PEV obtida mediante o simulador Hysys para o petróleo α

4.4.2 Código para cálculo de pseudocomponentes da metodologia criada por Miquel et al

Para fazer a introdução dos dados das curvas PEV estendidas nesta metodologia as destilações têm de ser transformados de porcentagem mássica a porcentagem volumétrica. Para realizar esta tarefa foi necessário calcular as densidades a partir das gravidades específicas a 15,6°C para cada um dos pseudocomponentes, sendo que as gravidades específicas para o petróleo foram obtidas através da base de dados do Petrox. Esta base de dados não possuía os dados de densidade para o petróleo α , porém, as mesmas poderiam ser determinadas através das destilações para cada um dos condensados obtidos neste tipo de ensaio para o petróleo α . Como este tipo de ensaio não se encontra dentro dos objetivos da presente dissertação as avaliações para o petróleo α não foram consideradas neste trabalho.

Para fazer os cálculos das porcentagens volumétricas para cada um dos pseudocomponentes, primeiramente se determinam os valores de densidade para cada porcentagem mássica acumulada de cada pseudocomponente. Para valores de temperatura abaixo de 545°C, tem-se a informação do volume acumulado para determinada temperatura no Petrox, com sua respectiva densidade. Para o caso dos valores das destilações moleculares levou-se em conta os intervalos entre 545°C e a temperatura que se queria determinar, calculando-se a média das densidades desse intervalo e multiplicando-se pela fração mássica do destilado acumulado desse intervalo. Foi possível, desta maneira, obter-se os valores da porcentagem volumétrica de destilado acumulado e os valores das temperaturas respectiva de destilação (Tabela 21).

Com os dados obtidos em porcentagem volumétrica, avaliaram-se as diferentes correlações para o cálculo de propriedades físicas e as correlações para o cálculo do fator acêntrico segundo as correlações disponíveis no programa.

O programa foi testado previamente para comprovar a validade dos cálculos do mesmo. Na Tabela 22, apresentam-se as condições testadas com a metodologia criada por Miquel *et al* para a determinação dos pseudocomponentes de frações pesadas de petróleo, onde para o cálculo das propriedades físicas, têm-se correlações para as quais é designado um numero, para assim encontrar a melhor combinação de correlação para calculo de propriedades físicas e de correlação para o calculo do fator acêntrico, mediante o calculo do erro no balanço de massa em cada etapa de criação de pseudocomponentes. As correlações e os números designados para identificá-las são apresentados a seguir. Para o cálculo de propriedades físicas têm-se as seguintes correlações:

-1: Lee e Kesler;

0: Riazi- Daubert;

1: Winn's Nomogram.

E para o cálculo do fator acêntrico têm-se as seguintes correlações:

-1: Kesler- Lee;

0: Edmister.

Tabela 21: Dados de destilação em porcentagem volumétrica do petróleo γ , 545C+

| Temperatura °C | Porcentagem Volumétrica de destilado Acumulado |
|-------------------|---------------------------------------------------------|
| 186 | 3, 307 |
| 278 | 10, 703 |
| 374 | 19, 866 |
| 397 | 24, 803 |
| 420 | 30, 830 |
| 437 | 34, 128 |
| 447 | 31, 982 |
| 460 | 35, 291 |
| 475 | 38, 536 |
| 495 | 40, 809 |
| 500 | 42, 664 |
| 517 | 45, 028 |
| 528 | 47, 383 |
| 537 | 49, 654 |
| 540 | 51, 355 |
| 545 | 51, 926 |
| 545, 2078 | 60, 587 |
| 606, 8754 | 65, 243 |
| 647, 1842 | 69, 619 |
| 694, 7019 | 73, 810 |

Como se pode observar na Tabela 22, foram feitas variações no número de dados de entrada, isto é pares de dados (temperatura, porcentagem volumétrica de destilado acumulado), nas correlações para o calculo de propriedades físicas, onde para cada uma delas o programa estabelece um numero (-1,0,1) para seu reconhecimento e na correlação para o calculo do fator acêntrico para o qual o programa designa os números (-1 e 0) para identificar as correlações que vão ser usadas. Mesmo assim, são apresentados os erros nos balanços de massa, os quais aumentam quando é diminuído o número de dados de entrada para o petróleo γ . Este

mesmo erro diminui quando se faz uma variação nas correlações escolhidas, tanto para o cálculo das propriedades físicas, como para o cálculo do fator acêntrico.

A seguir, na seta apresentada ao lado da Tabela 22, são apresentadas as correlações disponíveis as quais são avaliadas no programa. Os resultados no balanço de massa são apresentados na Tabela 21, onde cabe perceber que o menor erro no balanço de massa é de -5,73%, que é o erro mais baixo que foi obtido na combinação de variáveis descrita anteriormente.

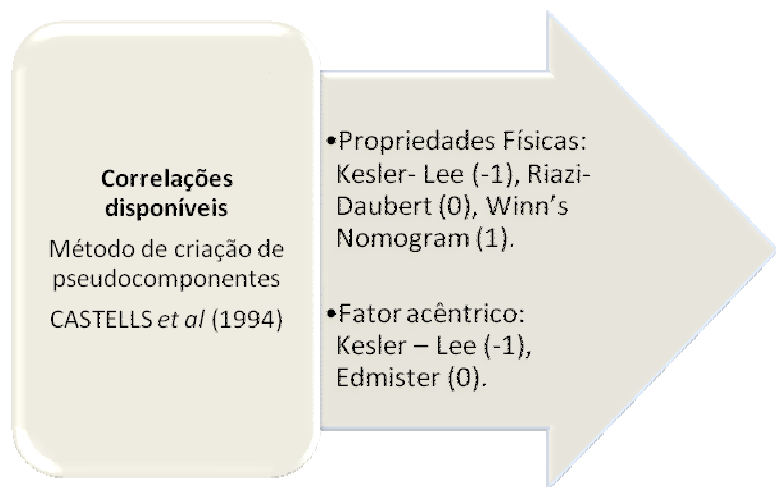


Tabela 22: Testes realizados com a metodologia de Miquel *et al* para determinação de pseudocomponentes

| Número de Dados de Entrada | Correlação de Propriedades Físicas | Fator Acêntrico | Erro no Balanço de Massa |
|----------------------------|------------------------------------|-----------------|--------------------------|
| 21 | -1 | -1 | -37,28% |
| 7 | -1 | -1 | 59,35% |
| 21 | -1 | 0 | -37,28% |
| 7 | -1 | 0 | 59,35% |
| 21 | 0 | -1 | -5,73% |
| 7 | 0 | -1 | 56,25% |
| 21 | 0 | 0 | -5,73% |
| 7 | 0 | 0 | 56,25% |
| 21 | 1 | -1 | -6,50% |
| 7 | 1 | -1 | 55,93% |
| 21 | 1 | 0 | -6,50% |
| 7 | 1 | 0 | 55,93% |

Foi escolhida a combinação da correlação de Riazi- Daubert e de Lee- Kesler já que a estas estão em maior concordância com as correlações *default* do Hysys, mesmo assim são as condições para as quais os erros do balanço de massa são baixos. As correlações encontram-se em destaque na Tabela 21, apresentando-se um resumo a seguir:

- Número de dados de entrada: 21.
- Correlação para o cálculo das propriedades físicas: Riazi-Daubert.
- Correlação para o cálculo do fator acêntrico: Lee- Kesler.
- Densidade total: 952,2 kg/m³.

A seguir, são apresentados os pseudocomponentes obtidos do resíduo γ do petróleo testado, junto com os dados de fração volumétrica (XV), fração molar (XF), temperatura de ebulição (TB), peso molecular (MW), densidade dos pseudocomponentes (DENI), temperatura crítica TC(I), pressão crítica (PC), fator acêntrico (W), fator de Watson (KW) (Tabela 23).

Tabela 23: Quebra do petróleo Gamma nos pseudocomponentes, mediante o programa criado por Miquel *et al.* (1994)

| QUEBRA DE PSEUDOCOMPONENTE (ct. KW) | | | | | | | | | |
|-------------------------------------|--------|--------|---------------|--------|--------------------|---------------|----------------|--------|-------|
| I | XVI(I) | XFI(I) | TBI(I) (K) | MWI(I) | DENI(I) (Kg/m3) | TC(I) (K) | PC(I) (MPa) | W(I) | KW(I) |
| 1 | 0.0850 | 0.2912 | 197.7 | 26.4 | 697.8 | 376.1 | 11.792 | -.0137 | 10.15 |
| 2 | 0.0753 | 0.1364 | 300.2 | 57.3 | 802.0 | 505.5 | 6.201 | 0.1098 | 10.15 |
| 3 | 0.1758 | 0.2167 | 386.6 | 91.6 | 872.6 | 604.8 | 4.201 | 0.2176 | 10.15 |
| 4 | 0.1734 | 0.1449 | 498.9 | 147.2 | 950.0 | 724.5 | 2.837 | 0.3682 | 10.15 |
| 5 | 0.1786 | 0.1173 | 584.2 | 197.3 | 1001.3 | 810.2 | 2.225 | 0.4940 | 10.15 |
| 6 | 0.0770 | 0.0398 | 683.8 | 264.4 | 1055.3 | 905.8 | 1.746 | 0.6578 | 10.15 |
| 7 | 0.0379 | 0.0158 | 786.1 | 342.5 | 1105.4 | 999.8 | 1.409 | 0.8510 | 10.15 |
| 8 | 0.0261 | 0.0091 | 885.9 | 427.7 | 1150.4 | 1088.2 | 1.172 | 11.017 | 10.15 |
| 9 | 0.0204 | 0.0060 | 985.0 | 520.7 | 1191.8 | 1173.0 | 0.996 | 12.668 | 10.15 |
| 10 | 0.0170 | 0.0043 | 1083.8 | 621.9 | 1230.4 | 1255.2 | 0.860 | 14.227 | 10.15 |
| 11 | 0.0147 | 0.0033 | 1182.4 | 731.1 | 1266.6 | 1335.1 | 0.752 | 15.706 | 10.15 |
| 12 | 0.0130 | 0.0026 | 1281.0 | 848.3 | 1300.9 | 1413.0 | 0.665 | 17.117 | 10.15 |
| 13 | 0.0117 | 0.0021 | 1379.6 | 973.5 | 1333.4 | 1489.1 | 0.593 | 18.465 | 10.15 |
| 14 | 0.0107 | 0.0017 | 1478.1 | 1106.6 | 1364.4 | 1563.7 | 0.533 | 19.760 | 10.15 |
| 15 | 0.0099 | 0.0014 | 1576.6 | 1247.5 | 1394.1 | 1636.9 | 0.483 | 21.005 | 10.15 |
| 16 | 0.0092 | 0.0012 | 1675.1 | 1396.1 | 1422.5 | 1708.6 | 0.440 | 22.203 | 10.15 |
| 17 | 0.0087 | 0.0010 | 1773.5 | 1552.2 | 1449.8 | 1779.1 | 0.403 | 23.360 | 10.15 |
| 18 | 0.0082 | 0.0009 | 1871.9 | 1716.0 | 1476.2 | 1848.5 | 0.371 | 24.479 | 10.15 |
| 19 | 0.0077 | 0.0008 | 1970.3 | 1887.4 | 1501.6 | 1916.9 | 0.343 | 25.563 | 10.15 |
| 20 | 0.0074 | 0.0007 | 2068.8 | 2066.3 | 1526.2 | 1984.2 | 0.318 | 26.615 | 10.15 |
| 21 | 0.0070 | 0.0006 | 2167.3 | 2252.7 | 1550.1 | 2050.7 | 0.296 | 27.637 | 10.15 |
| 22 | 0.0067 | 0.0006 | 2265.7 | 2446.5 | 1573.2 | 2116.2 | 0.276 | 28.631 | 10.15 |
| 23 | 0.0065 | 0.0005 | 2364.1 | 2647.5 | 1595.6 | 2180.9 | 0.259 | 29.598 | 10.15 |
| 24 | 0.0062 | 0.0005 | 2462.5 | 2855.8 | 1617.5 | 2244.8 | 0.243 | 30.540 | 10.15 |
| 25 | 0.0060 | 0.0004 | 2560.9 | 3071.3 | 1638.7 | 2308.0 | 0.229 | 31.459 | 10.15 |

4.5 Resultados e comparações entre as duas metodologias estudadas

Nas Figuras 16 e 17 são apresentados os resultados das densidades e das curvas PEV nas duas metodologias estudadas.

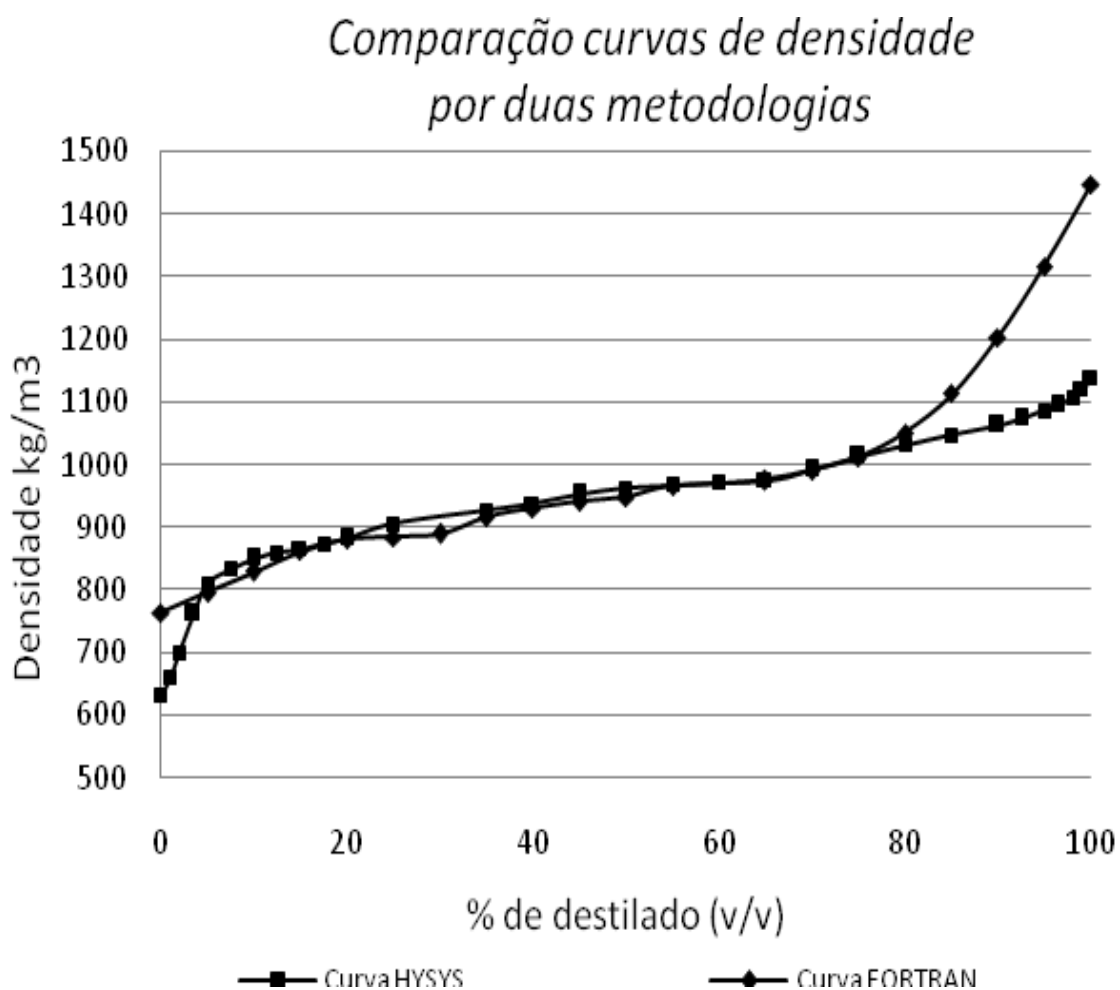


Figura 16: Curvas de densidade calculadas em Hysys e em Metodologia criada por Miquel *et al.*

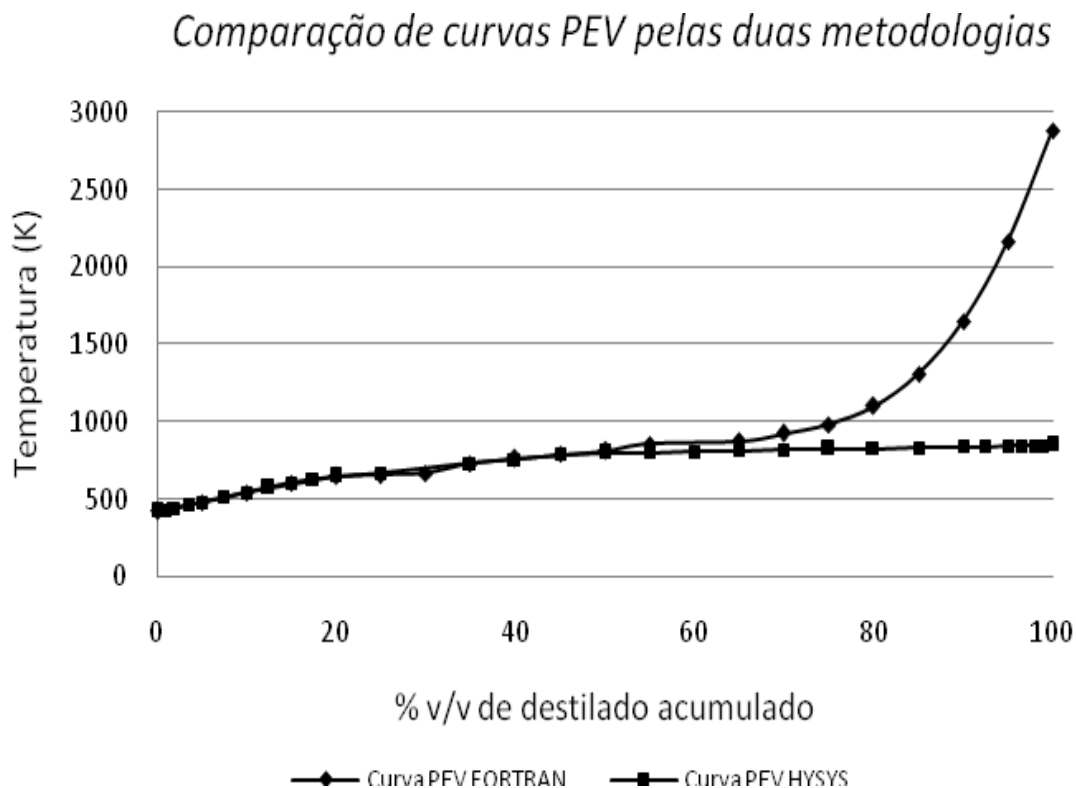


Figura 17: Curvas PEV calculadas em Hysys e em Metodologia criada por Miquel *et al.*

Na Figura 16, pode ser visto que a metodologia do Hysys concorda com os resultados obtidos de densidade dos pseudocomponentes até um valor aproximado de 70% de destilado acumulado calculados através da metodologia de Miquel *et al*, sendo que os dados da curva de destilação fornecidos chegam até 73,8% (v/v). Os dados da curva PEV da Figura 17, concordam até uma porcentagem de 50%, indicando que o método de cálculo de pseudocomponentes poderia causar a diferença entre estas duas metodologias. Além disso, cabe citar que os resultados apresentados se encontram dentro da faixa na qual a equação de Peng Robinson modificada tem validade.

Segundo Miquel *et al.* (1994), os erros na sua metodologia e, por conseguinte, as diferenças com a simulação feita no Hysys podem ser devidas:

- aos erros absolutos nos balanços de materiais, que podem ser grandes em frações com intervalos de ebulição maiores que 300 K;
- aos erros obtidos na criação dos pseudocomponentes, os quais são função da correlação selecionada para cada caso; segundo os autores, a correlação de Riazi-Daubert apresentou um erro significativo. Essa mesma correlação, usada no petróleo de interesse, apresenta erros significativos e maiores dos que são encontrados na literatura.

Na Tabela 24, são apresentadas as principais características das duas metodologias empregadas na obtenção dos pseudocomponentes assim como das curvas de densidade e PEV dos petróleos pesados avaliados:

Tabela 24: Metodologias utilizadas na criação de pseudocomponentes

| J.Miguel., e F.Castells | HYSYS |
|----------------------------------------------------|-------------------|
| Determinação de propriedades termodinâmicas | |
| - | Peng-Robinson(PR) |
| Polinômio de interpolação | |
| Lagrange | Lagrange |
| Criação de Pseudo Componentes | |
| Método Integral | Método gráfico |
| Determinação de Propriedades Físicas | |
| Riazi e Daubert | Kesler e Lee |
| Kesler e Lee | |

Na Tabela 24, pode-se notar notado que são encontradas diferenças tanto no método de criação dos pseudocomponentes, assim como nas correlações usadas para a determinação das propriedades físicas. As características dos metodos para realizar estes cálculos são apresentadas em detalhe a seguir:

a) Procedimento de criação de pseudocomponentes é o seguinte:

Código desenvolvido por Miquel et al: o número de pseudocomponentes depende da faixa de temperatura, os pseudocomponentes se definem aproximadamente a cada 25K (Figura 18), os quais reproduzem satisfatoriamente as propriedades de volatilidade. A quebra de pseudocomponentes pode ser feita a partir de frações volumétricas iguais ou intervalos regulares de temperatura na curva PEV. Para ajustar melhor a curva PEV e refletir uma distribuição relativa de componentes leves, médios e pesados na fração, intervalos iguais de temperatura foram escolhidos.

HYSYS: No Hysys, pode-se especificar a quebra de pseudocomponentes, fornecendo o número de pontos de corte de temperatura e o número de cortes para cada faixa de temperatura, ou pode-se deixar que o Hysys calcule um conjunto ótimo de pontos de corte de temperatura baseado no número global de pseudocomponentes que se tem designado; o processo de caracterização usa a curva PEV e o conjunto de pontos de corte para determinar a fração de cada pseudocomponente. Neste trabalho foi escolhido o *Auto calculate*, onde o Hysys usa as faixas dos pontos de ebulição apresentados na Tabela 25.

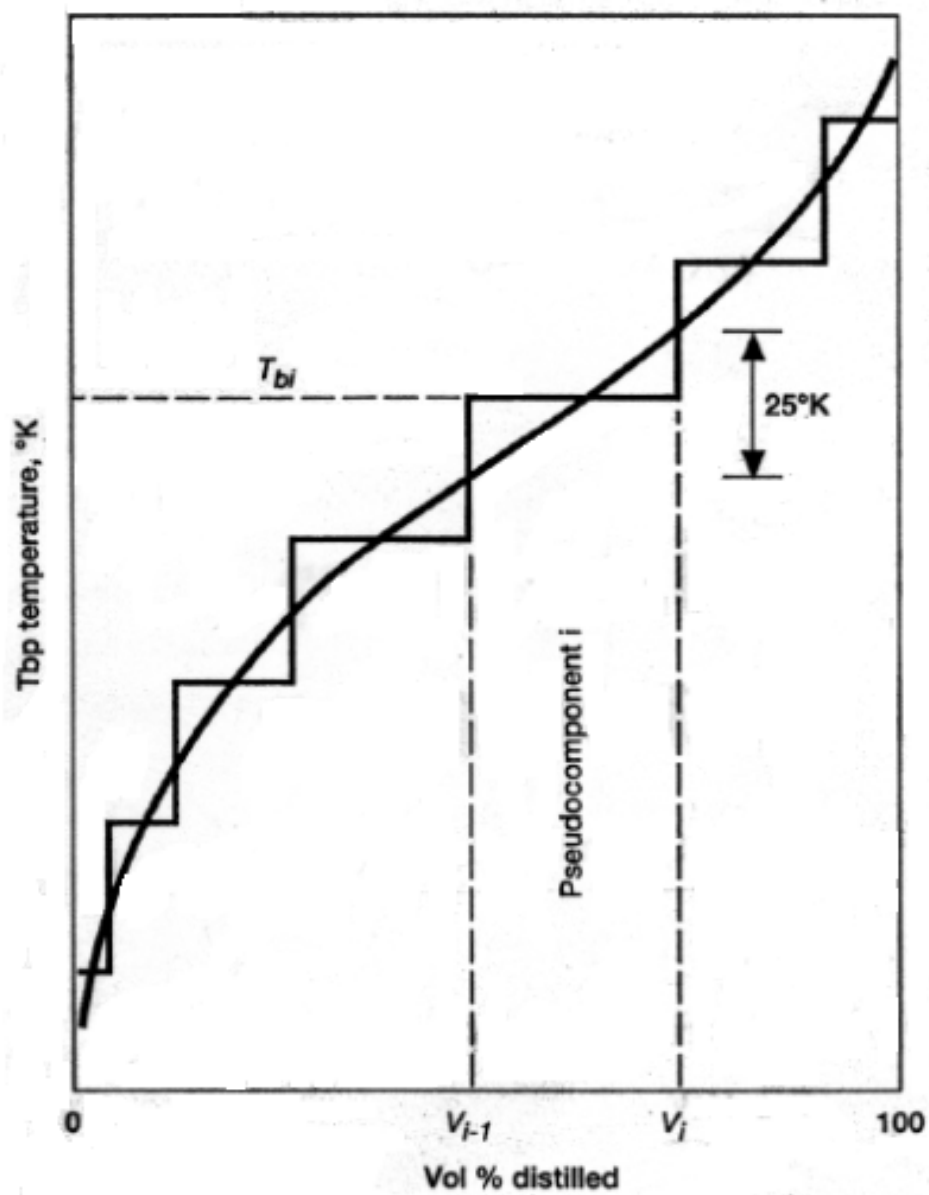


Figura 18: Criação de Pseudocomponentes pelo Método integral (MIQUEL, J *et al*, 1994)

Tabela 25: Faixas dos pontos de ebulição do *Auto Calculate* no Hysys

| Faixa dos pontos de corte | Intervalo dos pontos de ebulição | Cortes/100°F |
|---------------------------|----------------------------------|--------------|
| 100-800°F(425°C) | 25°F(15C)P/corte | 4 |
| 800°F-200°F(650°C) | 50°F(30C)P/corte | 2 |
| 1200°F-50°F(900°C) | 100°F(55C)P/corte | 1 |

Fonte: Hysys Simulation Basis, Hyprotech inc, V 3.2

Este procedimento de geração de pseudocomponentes produz mais pseudocomponentes na parte inicial da curva e menos na parte final da curva, ou seja, a curva está mais bem caracterizada na sua parte inicial.

b) Avaliação das correlações usadas na metodologia criada por Miquel *et al* no simulador de processos Hysys.

A mudança das correlações no Hysys é feita no *correlation tab*, do *oil characterization view*; o procedimento que o Hysys usa para determinar as propriedades a partir das correlações pré-estabelecidas é o seguinte:

- Cálculo das curvas de trabalho a partir dos dados do ensaio mediante a incorporação das correlações do peso molecular e da gravidade específica;
- Geração dos pseudocomponentes baseado na seleção das opções de corte;

- A geração das propriedades dos pseudocomponentes, do ponto normal de ebulição, do peso molecular, da densidade e da viscosidade são determinados a partir das curvas de trabalho;
- As propriedades são calculadas a partir da incorporação das correlações para a estimativa da temperatura crítica, pressão crítica, fator acêntrico e capacidade calorífica.

Alterações nas correlações do peso molecular e da gravidade específica são aplicadas aos ensaios, ou seja, nas curvas de trabalho; sendo que, mudanças nas correlações de temperatura crítica, da pressão crítica, do fator acêntrico e da capacidade calorífica são aplicadas nas propriedades dos pseudocomponentes da mistura.

Deve-se considerar que alterações nas correlações dos ensaios não têm efeito quando se tem fornecido a curva de propriedades, o que não é o caso deste estudo.

Tomando o anteriormente descrito como referência, serão apresentados os resultados usando as mesmas correlações da metodologia criada por Miquel *et al* no simulador Hysys, para assim ter igualdade de condições no momento de fazer as comparações de nas duas metodologias estudadas para criação de pseudocomponentes. As correlações para os cálculos das propriedades no Hysys depois de ter feito as modificações são apresentadas na Tabela 26.

A correlação de Riazi-Daubert, modificada por Whitson, possibilita uma caracterização um pouco melhor que outros métodos na faixa de $-18-317^{\circ}\text{C}$. Os inconvenientes mais sérios desta correlação são os cálculos da pressão crítica e do peso molecular a 457°C , limitações que não se têm com a equação de Lee-Kesler, que

produz resultados quase idênticos aos encontrados no *API technical data book* para temperaturas abaixo de 677°C. Esta última equação foi modificada para estender este limite superior, mas o mesmo não foi fornecido pelos autores.

Tabela 26: Correlações usadas nos cálculos das propriedades no simulador Hysys

| Propriedade | Correlação |
|----------------------|-----------------------|
| Peso Molecular | Riazi-Daubert |
| Gravidade específica | Constante de Watson K |
| Temperatura crítica | Riazi-Daubert |
| Pressão crítica | Riazi-Daubert |
| Fator Acêntrico | Lee-Kesler |
| Entalpia Ideal | Lee-Kesler |

A equação de Edmister permite cálculos bem precisos para componentes puros, sendo que os fatores acêntricos são mais baixos que os valores calculados pela equação de Lee- Kesler para frações mais pesadas que C20. Seu uso é recomendado para a faixa de valores abaixo de C20.

A seguir nas Figuras 19 e 20, são apresentados os resultados do Hysys com as modificações feitas.

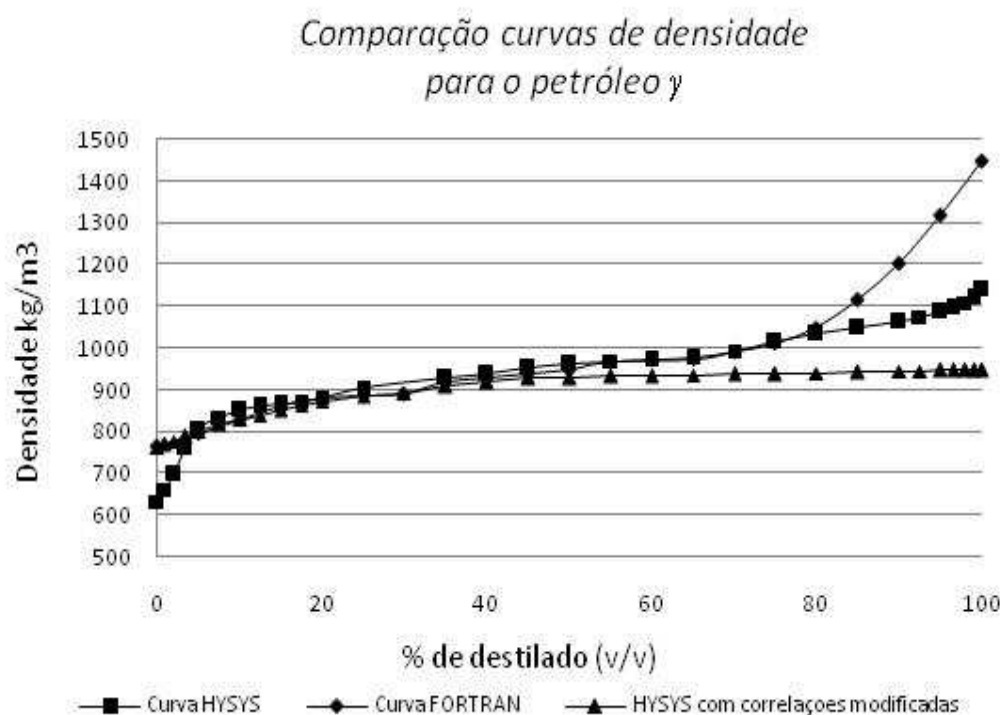


Figura 19: Comparação das curvas de densidade das diferentes metodologias com as correlações modificadas

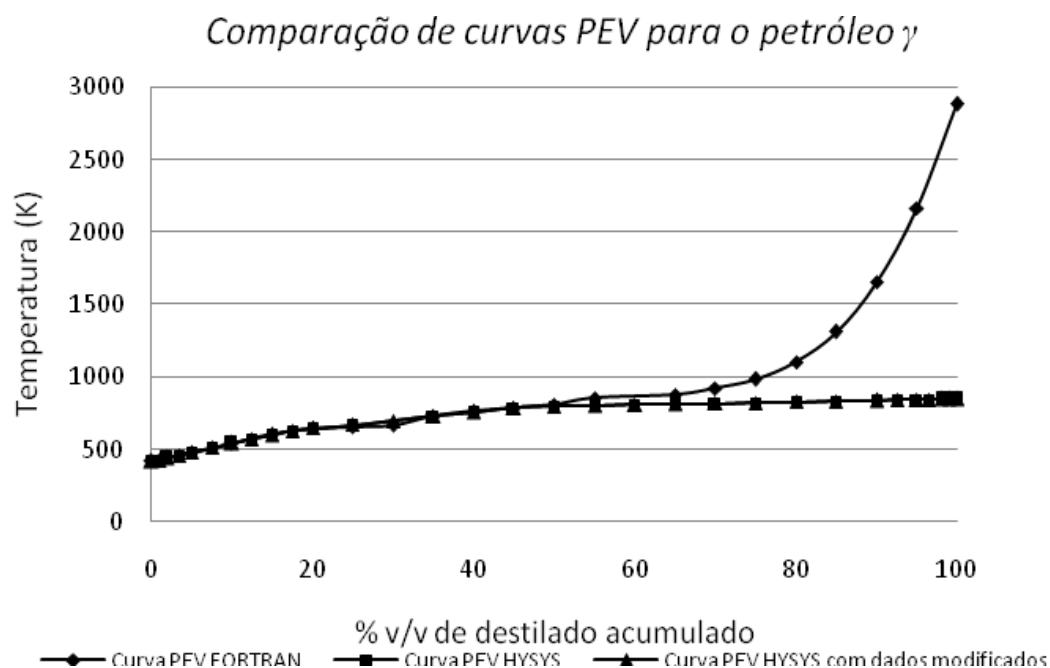


Figura 20: Comparação das curvas PEV das diferentes metodologias com as correlações modificadas

Como pode ser observado, ao fazer uso das mesmas correlações da metodologia criada por Miquel *et al*, obtém-se o mesmo resultado no cálculo da curva PEV e da curva de densidade no Hysys, conservando a mesma faixa de validade do exemplo, onde não se fizeram mudanças nas correlações. Uma diferença foi encontrada na criação dos pseudocomponentes em que as frações são diferentes para cada uma das metodologias empregadas na introdução das diferentes correlações. O número de pseudocomponentes é maior no simulador Hysys, mesmo que o pacote para o cálculo das propriedades termodinâmicas seja igual para os dois casos.

4.6 Conclusões

Dos resultados obtidos no anterior capítulo se pode concluir que o Hysys permite calcular as propriedades do resíduo de petróleo γ , até aproximadamente 50% de porcentagem volumétrica no caso da curva PEV; e até 75%, aproximadamente para a curva de densidade tomando como referência os resultados obtidos no programa de Miquel *et al* para cálculo de pseudocomponentes de frações pesadas de petróleo. Este último apresenta um erro de -5,73% no balanço de massa nos cálculos para a criação dos pseudocomponentes para o petróleo testado, logo a curva de Hysys poderia se encontrar no intervalo de tolerância do mesmo na faixa onde não concordam as duas curvas. Devido aos resultados anteriormente apresentados, o hysys foi usado para caracterizar os dois resíduos de petróleo testados para assim introduzir os mesmos na simulação da unidade de separação após FCC.

A correlação Destimol foi usada para fazer a extensão da curva PEV dos resíduos 545 C+ do petróleo γ e resíduo 565 C+ do petróleo α , sendo o petróleo γ usado para testar o cálculo das propriedades dos mesmos segundo duas metodologias: uma é o simulador Hysys e outra é um programa escrito em código Fortran por Miquel *et al*, para a estimativa da curva PEV e para o cálculo da curva de densidade do mesmo.

Os erros envolvidos no procedimento de agrupamento diminuem à medida que se subdividem os grupos, quer dizer que o fluido de petróleo fica melhor caracterizado na medida em que aumenta o número de pseudocomponentes. Tomando por base o anteriormente dito pode-se concluir no presente estudo que a metodologia empregada no simulador Hysys é apropriada para caracterizar o resíduo 545 C+ do petróleo γ , assim como o resíduo de petróleo 565C+ do petróleo α .

CAPÍTULO V

RESULTADOS DAS SIMULAÇÕES DAS CURVAS PEV ESTENDIDAS DOS PETRÓLEOS GAMMA E ALPHA

Depois de introduzir os dados das curvas PEV dos petróleos, as simulações foram feitas para a seção de fracionamento e recuperação de gases para avaliar as mudanças nas correntes de saída ao introduzir as curvas de destilação modificadas dos resíduos de petróleo. Os produtos que vão ser avaliados são: Gases Condensáveis (GC), Gás Liquefeito (GLP), Nafta (GLN), Óleo leve de reciclo (LCO) e Óleo Decantado (OCL).

A seguir, são apresentadas as condições de entrada da corrente de alimentação dos resíduos: 545 C+ do petróleo γ e resíduo 565 C+ do petróleo α usando os valores de temperatura, pressão e fluxo usados na simulação padrão:

Tabela 27: Condições de entrada para o resíduo do petróleo γ

| <i>Variável</i> | Petróleo γ | |
|-----------------------|-------------------------------------|--------------|
| | Fase Vapor | Fase Líquida |
| Fração de vapor | 0, 770 | 0, 229 |
| Temperatura (°C) | 530 | |
| Pressão (kPa) | 200 | |
| Fluxo molar (kgmol/h) | 3642 | |
| Fluxo mássico (kg/h) | 1,34*10 ⁶ | |

Tabela 28: Condições de entrada para o resíduo do petróleo α

| Variável | Petróleo α | |
|------------------------|-------------------|--------------|
| | Fase Vapor | Fase Líquida |
| Fração de vapor | 0,972 | 0,028 |
| Temperatura, C | 530 | |
| Pressão, (kPa) | 200 | |
| Fluxo molar, (kgmol/h) | 3642 | |
| Fluxo mássico, (kg/h) | $7,91 \cdot 10^5$ | |

Nas Tabelas 27 e 28, a alimentação, ao invés do comportamento que se esperaria, entra em duas fases tanto para o petróleo γ quanto para o petróleo α (sendo que para o petróleo α a maior parte se encontra em fase gasosa), o que poderia afetar o comportamento do fundo da fracionadora principal, assim como os produtos da mesma.

A seguir, são apresentados os resultados da avaliação destas correntes na simulação da seção de fracionamento e recuperação de produtos. As simulações foram feitas deixando livres as especificações dos fluxos e adicionando outras especificações para substituir estas últimas já que se deve cumprir um total de onze especificações.

5.1 Gás Combustível

É composto basicamente de hidrogênio, metano, etano e eteno. Além desses, pode-se encontrar também, em menores proporções, outros gases, como o propano, propeno, n-butano, iso-butano, n-butenos, iso-butenos, CO, CO₂ e N₂, sendo os três últimos provenientes do arraste de gás de combustão pelo catalisador regenerado.

Há, também, uma proporção variável de H_2S , gerado pelas reações de craqueamento dos compostos sulfurados presentes na carga. Este gás, porém, é removido da mistura gasosa pelo tratamento DEA, de tal modo que o gás combustível sai praticamente isento de H_2S . Este, conhecido como gás ácido, é enviado à unidade de recuperação de enxofre (URE), onde esse elemento é produzido.

Na Tabela 29 são apresentados os resultados nas três simulações: padrão, com o petróleo γ e com o petróleo α .

Tabela 29: Resultados das simulações na corrente de gás combustível

| Variáveis | Padrão | Petróleo γ | Petróleo α |
|-----------------------|------------|-------------------|-------------------|
| Fluxo (Kg/h) | 16507, 438 | 1385,08 | 2280,6 |
| Temperatura (K) | 422,1 | 471,9 | 472,4 |
| Pressão (kPa) | 1373 | 1373 | 1373 |
| Metano (% mássica) | 0, 728 | 0, 643 | 0, 603 |
| Etano (% mássica) | 0, 014 | 0, 00052 | 0, 00003 |
| Eteno (% mássica) | 0, 016 | 0, 00022 | 0, 00001 |

5.2 Gás liquefeito (GLP)

O GLP de craqueamento é composto basicamente de propano, propeno, butanos e butenos. Em menores proporções, ocorre também a presença de etano e pentanos. De forma similar ao gás combustível, também há ocorrência de H_2S , que é eliminado pelo tratamento DEA. Outros compostos de enxofre (mercaptanas) podem também estar presentes, tendo seus teores reduzidos através do tratamento Merox.

A Tabela 30 apresenta os resultados obtidos para a corrente de GLP.

Tabela 30: Resultados das simulações na corrente de GLP

| Variáveis | | Padrão | Petróleo γ | Petróleo α |
|---------------------|----------------------|---------|-------------------|-------------------|
| Fluxo (Kg/h) | | 46884,6 | 53664,51 | 21766,2 |
| Temperatura (K) | | 330 | 394,29 | 310,9 |
| Pressão (KPa) | | 980,7 | 980,7 | 980,7 |
| Propano (% mássica) | | 0, 105 | 0,045 | 0,246 |
| Propeno (% mássica) | | 0, 179 | 0,071 | 0,407 |
| Butanos (% mássica) | n- Butano | 0, 039 | 0,015 | 0,016 |
| | i- Butano | 0, 127 | 0,016 | 0,019 |
| | i-Buteno (% mássica) | 0,260 | 0,003 | 0,011 |

5.3 Nafta de Craqueamento

A nafta produzida no FCC, devido a sua composição, é um excelente componente para a produção de gasolina. Ela é rica em olefinas, isoparafinas e aromáticos, sendo pobre em naftênicos e n-parafinas. Os resultados são apresentados na Tabela 31.

Tabela 31: Resultados das simulações na corrente de nafta de craqueamento

| Variáveis | Padrão | Petróleo γ | Petróleo α |
|-----------------|----------|-------------------|-------------------|
| Fluxo (kg/h) | 136213,8 | 16378,7 | 192023,8 |
| Temperatura (K) | 449,4 | 605,4 | 472,26 |
| Pressão (kPa) | 1176,8 | 1176,8 | 1176,8 |

5.4 Óleo Leve de Craqueamento (LCO)

O Óleo Leve de Craqueamento é uma fração cuja faixa de destilação é aproximadamente a do óleo diesel. Ele é constituído de uma elevada concentração de aromáticos bi- e trinucleados com ramificações, além de grandes quantidades de olefinas e diolefinas de longas cadeias (Tabela 32).

Tabela 32: Resultados das simulações na corrente de Óleo leve de craqueamento

| Variáveis | Padrão | Petróleo γ | Petróleo α |
|-----------------|---------|-------------------|-------------------|
| Fluxo (kg/h) | 28770,4 | 103677,5 | 170300,8 |
| Temperatura (K) | 527,7 | 506,9 | 516,5 |
| Pressão (kPa) | 124,1 | 124,1 | 124,1 |

5.5 Óleo Decantado (OCL)

O óleo decantado, também conhecido como óleo clarificado, óleo combustível de FCC e resíduo de craqueamento é, como o último nome indica, o produto líquido mais pesado das reações de “*cracking*”.

Este produto é riquíssimo em hidrocarbonetos aromáticos polinucleados, com algumas ramificações, e olefinas pesadas também ramificadas. Seu maior uso em refinarias é, à semelhança do LCO, servir como diluente do resíduo de vácuo para a produção de óleos combustíveis. O óleo clarificado, embora bastante denso, é muito menos denso que os resíduos de vácuo. Os resultados são apresentados na Tabela 33.

Tabela 33: Resultados das simulações na corrente de Óleo Decantado

| Variáveis | Padrão | Petróleo γ | Petróleo α |
|-----------------|---------|-------------------|-------------------|
| Fluxo (kg/h) | 42795,2 | 1171813,9 | 423001,9 |
| Temperatura (K) | 617,3 | 641,3 | 643,9 |
| Pressão (kPa) | 147,1 | 147,1 | 147,1 |

A introdução dos petróleos foi feita diretamente no *Oil Characterization* da simulação padrão. No caso do petróleo γ , esta introdução não tem nenhuma repercussão na convergência da simulação da unidade de separação após FCC, contrário ao observado para o petróleo α , para o qual a simulação padrão se recalculava com sua introdução.

A seguir, são apresentados os perfis de temperatura da fracionadora principal (Figuras 21 e 23) e da debutanizadora (Figuras 22 e 24) tanto para o resíduo do petróleo γ como para o resíduo do petróleo α , respectivamente:

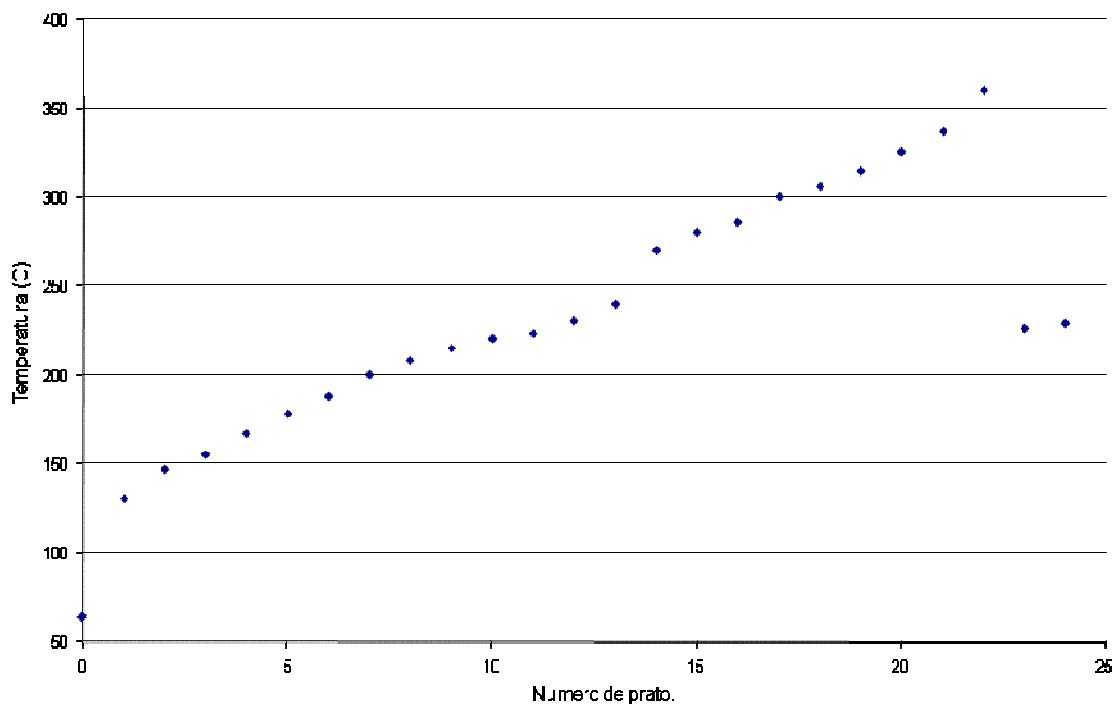


Figura 21: Perfil de temperatura da fracionadora principal para o resíduo do petróleo γ

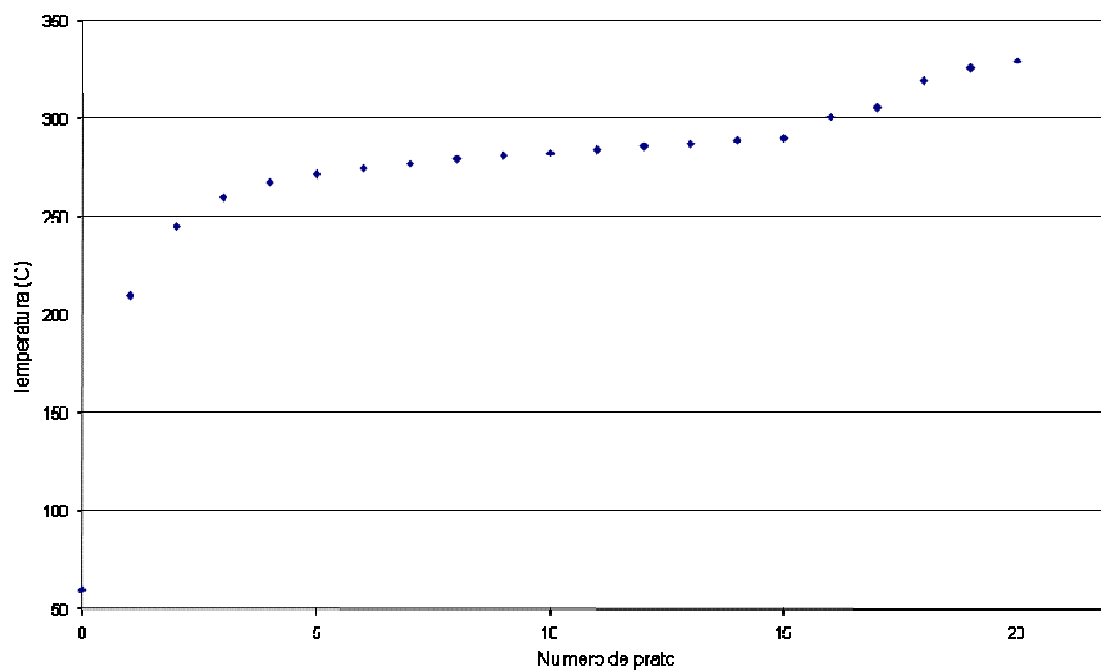


Figura 22: Perfil de temperatura na debutanizadora para o resíduo do petróleo γ

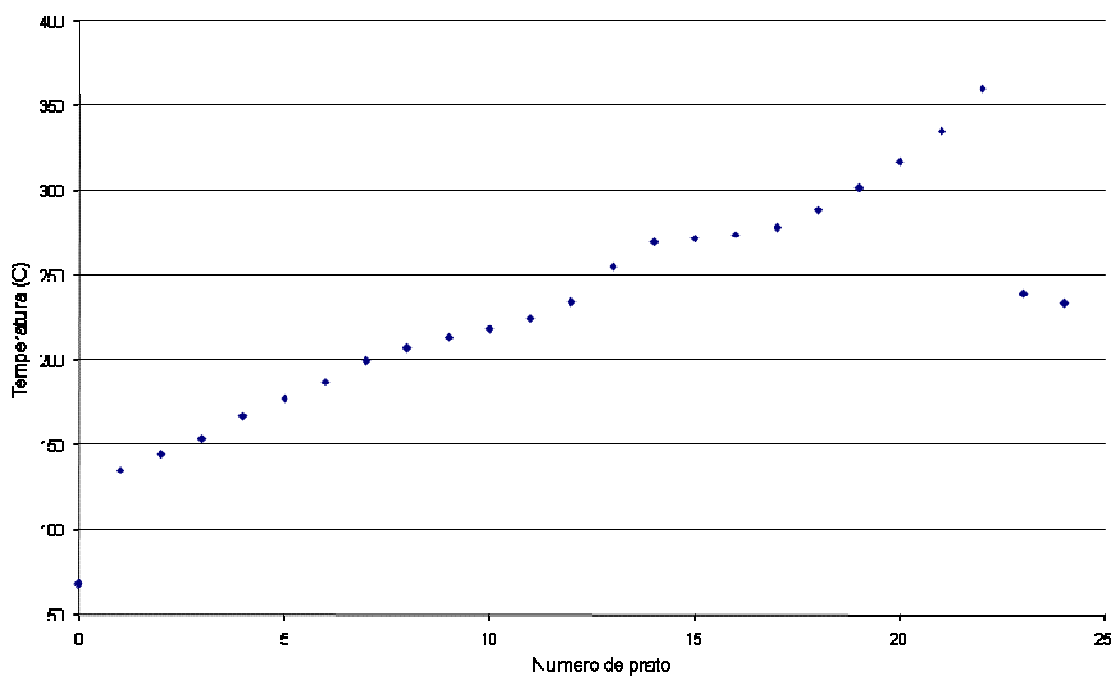


Figura 23: Perfil de temperatura da fracionadora principal para o resíduo do petróleo α

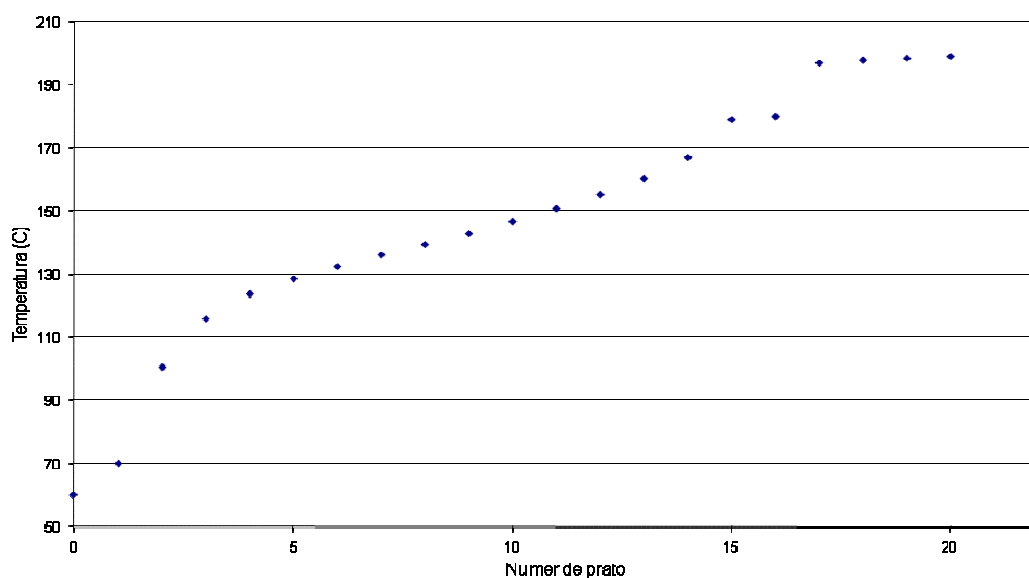


Figura 24: Perfil de temperatura da debutanizadora para o resíduo do petróleo α

5.6 Conclusões

Segundo os resultados apresentados nas Tabelas 26 e 27, ao avaliar as curvas PEV nas mesmas condições da alimentação padrão (530°C, 200 kPa e 3642 kgmol/h) a presença de duas fases pode afetar significativamente o comportamento dos gases que são fracionados, como pode ser visto na diminuição significativa das correntes de GC, GLN e GLP em comparação com as condições da simulação padrão.

Esta característica também pode ser vista no aumento dos fluxos das correntes de OCL e LCO, o que quer dizer que, além de fazer parte dos resíduos da fracionadora, este fluxo afeta o comportamento da unidade como um todo. O reciclo de borra pode afetar o fluxo dos gases no topo da fracionadora.

Em geral, a introdução das curvas PEV dos resíduos: 545°C+ do petróleo γ e resíduo 565°C+ do petróleo α diminui o fluxo da corrente de gases condensáveis (GC), assim como cada uma das frações dos compostos com maior importância em cada uma dessas correntes. Na corrente de gás liquefeito, foi observado um aumento significativo na avaliação do resíduo 545°C+ do petróleo γ , de 46884,6 (kg/h), na simulação padrão, para 53664,51 (kg/h), mas as frações dos principais compostos diminuíram. O fluxo da corrente para o resíduo 565°C+ do petróleo α foi bem menor que o da simulação padrão.

Na corrente de nafta de craqueamento, conseguiu-se observar um aumento de 136213,8 (kg/h) na simulação padrão para 192023,8 (kg/h) para o resíduo 565°C+ do petróleo α . No caso do petróleo γ , esta corrente diminuiu.

Nas correntes de LCO e OCL, foi observado um aumento para os dois petróleos testados, como foi dito anteriormente, devido possivelmente às duas fases presentes na corrente de alimentação. No caso do resíduo 565 C+ do petróleo α , este aumento foi maior para os dois casos estudados.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Os resultados apresentados no capítulo V, mostram como a avaliação das curvas PEV na unidade de separação e obtenção de produtos da UFCC dependem das condições de projeto e operação dessa unidade, já que valores de destilado acima de 550°C não vaporizam, afetando significativamente a operação da unidade.

Os resultados obtidos na simulação para os produtos dos dois resíduos petróleos testados apresentam características bem diferenciadas, já que para o resíduo 545°C+ do petróleo γ , a convergência da simulação não apresentou nenhum tipo de irregularidades; para o resíduo 565°C+ do petróleo α , porém, apresentavam-se grandes dificuldades, especialmente na convergência da coluna debutanizadora.

Após terem sido feitas as comparações dos resultados dos petróleos com a simulação padrão, pode-se concluir que a avaliação desse tipo de análise deveria ser feita numa outra unidade que possa converter o destilado acima de 565°C+ ,chamado de gasóleo ultrapesado, em produtos mais nobres que possam ser aproveitados na unidade de separação após FCC, já que esta é projetada para fracionar este tipo de compostos.

Outra causa das diferenças nos resultados apresentados no capítulo V para os produtos de petróleo, pode ser devida a que os petróleos testados pertencem a dois cortes

próximos. As características destes petróleos são: 545°C+ para o resíduo do petróleo γ (até 74.3% (m/m) de destilado acumulado), e 565°C+ para o resíduo do petróleo α (até 89.5 % (m/m) de destilado acumulado), assim como diferentes graus API , os quais poderiam ocasionar as diferenças na hora da avaliação na simulação.

VII. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

ABADIE, E. **Craqueamento catalítico**. Rio do Janeiro: PETROBRAS, 1997.

ALVES, M. **Fracionadora principal**: Curso funcional de craqueamento catalítico. Rio do Janeiro: CENPES/EB/FCS, 2004. 35 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – **ASTM D 86- Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure**. West Conshohocken (US): ASTM, 2003. 23 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – **ASTM D 1160- 02a Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Reduced Pressure**. West Conshohocken (US): ASTM, 2002. 18 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – **ASTM D 4175-08- Standard Terminology Relating to Petroleum, Petroleum Products, and Lubricants**. West Conshohocken (US): ASTM, 2008. 42 p.

BATISTELLA, Cesar Benedito. **Modelagem e simulação de destiladores moleculares de filme descendente e centrífugo**. 1996. 176 p. Dissertação (Mestrado em

Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1996.

DANTAS, N. A. Refino de petróleo e petroquímica. In: Programa de recursos humanos- ANP 14- Downloads. Natal: UFRN, 2007. Disponível em: <
<http://www.nupeg.ufrn.br/downloads.html>>. Acesso em: 30 outubro 2007.

EDWARDS, Victor. **New Separation Techniques**. New York: AIChE, 1968.

GARCIA, Claudia Jovita. **Desenvolvimento de estratégias de integração de processos em tempo real aplicadas à produção de GLP**. 2006. 202 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2006.

GARY, J., HANDWERK, G. **Petroleum Refining: technology and economics**. 3. ed. New York: M. Decker, 1994. 465p.

LEE, B.I.; KESLER, M.G. Improve prediction of enthalpy of fractions. **Hydrocarbon Processing**. Princeton, v. 55, n. 3, p. 153-158, 1976.

LOPES, Laura. **Estimação de parâmetros e avaliação dos modelos de craqueamento catalítico**. 1987. 232 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1987.

MIQUEL, J.; CASTELLS, F. Easy characterization of petroleum fractions (PART 1).

Hydrocarbon Processing, Catalunya, v. 72, n. 12, p. 101- 105, 1993.

MIQUEL, J.; CASTELLS, F. Easy characterization of petroleum fractions (PART 2).

Hydrocarbon Processing, Catalunya, v. 73, n. 1, p. 99- 109, 1994.

PEDROSA, N. **Simulação e otimização da seção de fracionamento e recuperação de produtos da unidade de craqueamento catalítico fluido**. 1994. 101 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1994.

RIAZI, M.R.; DAUBERT, T.E. Simplify property predictions. **Hydrocarbon Processing**. Pennsylvania, v.59, n. 3 , p. 115-116. 1980.

SALES –CRUZ, M; GANI, R. Computer –aided modelling of short path evaporation for chemical product purification, analysis and design. **Chemical Engineering Research and Design**, Denmark, v. 84, A7, p. 583-594, 2006.

SBAITE, P. **Extensão da curva de ponto de ebulição verdadeiro para petróleos pesados nacionais através do processo de destilação molecular**. 2005. 187 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

SPEIGHT, J. **The chemistry and technology of petroleum**. New York: M. Decker, 1999. 918p.